N° d'Ordre : 321

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ès-SCIENCES PHYSIQUES

par

Josiane BOUGNOT

Première Thèse

CONTRIBUTION A LA RÉALISATION ET A L'ÉTUDE DE CONTACTS RECTIFIANTS MONOCRISTALLINS Cu-Cu_2O

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 5 Novembre 1963

devant la Commission d'Examen :

JURY

MM.	A. SARAZIN	Président
	G. MESNARD P. MICHEL	Examinateurs
	P. GRIVET M. SAVELLI	Invités

N° d'Ordre : 321

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ès-SCIENCES PHYSIQUES

par

Josiane BOUGNOT

Première Thèse

CONTRIBUTION A LA RÉALISATION ET A L'ÉTUDE DE CONTACTS RECTIFIANTS MONOCRISTALLINS Cu-Cu_2O

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 5 Novembre 1963

devant la Commission d'Examen :

JURY

MM.	A. SARAZIN	Président
	G. MESNARD P. MICHEL	Examinateurs
	P. GRIVET M. SAVELLI	Invités

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544715_0031

UNIVERSITE DE LYON

FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON
DOUIN
MOUSSA
GAUTHIER Henri

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN
de LARAMBERGUE
SOLLAUD
MENTZER
MOUSSA
JAFFARD
DOUIN
EYRAUD Henri
DEJARDIN
VIRET

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseur

MM. MESNARD
BOIDIN

Professeurs

MM.	LONGCHAMBON	Minéralogie
	PRETTRE	Chimie industrielle
	COURTY	Chimie-Physique
	KUHNER	Botanique
	MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
	PARIS	Chimie minérale
	AUMERAS	Chimie
	COLONGE	Chimie organique
	JANIN	Physique expérimentale
	FLANDRIN	Géologie appliquée
	BERNARD	Physique industrielle
	DUFAY Jean	Astronomie
	NIGON	Zoologie expérimentale
	GAUTHIER Henri	Géologie générale
	WAUTIER	Zoologie
	CHOPIN	Chimie biologique
	CUEILLERON	Chimie
	BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
	EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
	SARAZIN	Physique nucléaire
	BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
	PERES	Physiologie
	MESNARD	Electronique
	GRANDMONTAGNE	Physique
	BOUTILLIER	Minéralogie
	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
	DREUX	Chimie organique
	TEICHNER	Chimie industrielle
	PAVANS de CECCATTY	Zoologie
	MERLIN	Chimie analytique
	DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
	FRAISSE	Mathématiques
	LUBET	Physiologie
	PHILBERT	Physique nucléaire
	COHEN-ADAD	Chimie
	DAVID Louis	Géologie Générale

Professeurs sans Chaire

MM.	GAUME	Physique
	DEPRAZ	Physique nucléaire
	FERON	Mathématiques
	LAFORGUE	Physique
	LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
	UZAN	Physique S.P.C.N.
	GAUTHIER Jean	Chimie
	CHENEVOY	Géologie appliquée
	CHANEL	Psychophysiologie
	GINET	Zoologie
	ASCH	Physique
	MAURY	Mathématiques
	MICHEL Pierre	Minéralogie
	DUCET	Biologie végétale

Maîtres de Conférences

Mle	MAITROT	Physique
Mme	ERICSON	Physique générale
MM	GEVIN	Géologie générale
	PONASSE	Mathématiques
	d'INCAN	Physique
	MARTEL	Mécanique
	LEFEBVRE	Mathématiques
	PERNET	Mathématiques
	CHERY	Physique
	BERGEON	Physique C.S.U.
Mle	GAUTHERON	Chimie biologique
MM	MATHIEU	Mécanique des Fluides
	ERBEIA	Physique
	DESCOTES	Chimie organique
	PICARD	Mathématiques
	LEMOIGNE	Botanique
	DEMARCQ	Géologie générale
	MICHEL Georges	Biochimie
	LEBRETON	Biologie végétale
	DAVID Jean	Biologie animale
	TOUSSET	Chimie propédeutique

Maître de Conférences Adjoint

M. PIERRON — Chimie

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Conseiller Administratif

M. BURNET

A MES PARENTS

A MON MARI

A MON FILS

AVANT - PROPOS

La partie expérimentale de ce travail a été effectuée à l'Institut d'Etudes Nucléaires de l'Université d'Alger sous la direction de Monsieur le Professeur A. BLANC-LAPIERRE aujourd'hui Directeur du Laboratoire de l'Accélérateur linéaire de la Faculté des Sciences d'Orsay. Je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'aide qu'il m'a prodiguée et les moyens qu'il a bien voulu mettre à ma disposition.

Je remercie Monsieur le Professeur GRIVET, Directeur du Laboratoire d'Electronique de la Faculté des Sciences d'Orsay, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de faire partie de mon jury.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur A. SARAZIN, Directeur du Centre de Physique Nucléaire de l'Université de Lyon, qui m'a accueillie dans ses laboratoires et m'a accordé toutes les facilités nécessaires à la réalisation de cette thèse.

Je suis très reconnaissante à Monsieur le Professeur MESNARD pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail.

Que Monsieur le Professeur M. SAVELLI, trouve ici mes plus vifs et sincères remerciements pour les précieux conseils et les encouragements constants qu'il a bien voulu m'apporter. Tout au long de ce travail, il n'a cessé de me diriger et de m'accorder l'appui de son expérience.

Je remercie également Monsieur le Professeur P. MICHEL qui, par ses connaissances étendues en Minéralogie, m'a permis de préciser certains aspects de mes résultats.

L'appui de mes camarades du groupe de recherches sur l'Etat Solide, dirigé par Monsieur le Professeur SAVELLI, m'a été d'un grand secours et particulièrement celui de Monsieur C. UNY qui a pris une part active à mes expériences et de Monsieur J.P. FILLIARD avec qui j'ai eu de fructueux échanges.

J'exprime enfin ma reconnaissance à Monsieur A. MONTIEL, physicien adjoint, dont la collaboration pour les questions technologiques m'a été précieuse ; et à tous ceux qui ont participé à la présentation de ce travail.

Les études aux rayons X ont été effectuées avec la collaboration de Monsieur L. CAPELLA que je remercie vivement.

Mes remerciements s'adressent enfin au Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide qu'il m'a apportée et qui m'a permis de réaliser ce travail.

INTRODUCTION

Si, à l'heure actuelle, la conductivité des semiconducteurs tels que le germanium et le silicium et le comportement électrique des jonctions (p), (n) semblent bien connus, il n'en est pas de même pour l'oxyde de cuivre et les contacts redresseurs cuivre-oxyde cuivreux.

L'oxyde cuivreux Cu_2O de type (p), devrait ce caractère aux écarts qu'il présente par rapport à la composition stoechiométrique et à des défauts de Schottky dans les sous-réseaux du cuivre et de l'oxygène (6) (7) (51).

L'étude des propriétés électriques des redresseurs cuproxydes a donné lieu depuis quelques dizaines d'années à de nombreux travaux (15) (27) (31) (37) (43) (48) (49).

Bien que les procédés de fabrication soient variés, le redresseur est formé, du fait du caractère polycristallin du métal de départ et de l'oxyde formé, d'un ensemble de microcontacts métal-semiconducteur.

Il m'a donc semblé intéressant, et c'est là l'objet de ce travail, de chercher à élaborer et d'étudier un contact $Cu-Cu_2O$ dont les deux éléments soient monocristallins.

Dans la première partie, consacrée à la préparation des contacts monocristallins $Cu-Cu_2O$, j'indique d'abord les traitements que je fais subir aux monocristaux de cuivre avant l'oxydation, je décris le dispositif expérimental me permettant de les oxyder superficiellement et j'étudie la formation de germes d'oxyde sur certaines faces orientées du cuivre. Cette étude cristallographique m'a indiqué que la face (111) du cuivre était celle qui s'oxydait dans les meilleures conditions pour former, en continuant l'oxydation dans les conditions que je précise, une couche monocristalline exempte

de mâcles. Je donne enfin, pour les contacts que j'ai fabriqués, les épaisseurs des couches monocristallines d'oxyde, estimées par pesée.

Dans la seconde partie, je donne tout d'abord des résultats expérimentaux relatifs à l'étude des caractéristiques courant-tension et de l'effet photovoltaïque des contacts fabriqués ainsi que des indications sur les méthodes de mesures.

J'exploite les résultats obtenus en les comparant au comportement théorique d'un contact métal-semiconducteur dont la zone de charge d'espace est une barrière idéale de Schottky (48) et que les porteurs franchissent conformément à la théorie de la diode (43). Je propose enfin un mécanisme d'oxydation et de formation du contact.

PREMIERE PARTIE

PREPARATION DES CONTACTS MONOCRISTALLINS Cu-Cu_2O

I - TRAITEMENT DES ECHANTILLONS DE CUIVRE AVANT L'OXYDATION

Le problème de la préparation des échantillons monocristallins de cuivre avant oxydation comporte deux points essentiels : le découpage suivant des plans cristallins et le traitement de surface.

Les échantillons de cuivre ont la forme de plaquettes parallélépipèdes rectangles de dimensions 1 cm x 1 cm x 0,2 cm. Ils sont obtenus par découpage à partir d'un monocristal de cuivre préalablement orienté au moyen de rayons X par la méthode de LAUE en rayons retours.

Puis on fait subir aux plaquettes orientées les traitements de surface suivants :

A - POLISSAGE MECANIQUE (3) (14)

Ce polissage a pour but de rendre la surface macroscopiquement plane ; il crée cependant une couche superficielle, très différente du métal sous-jacent, dite couche de Beilby, qui peut atteindre quelques centièmes de millimètre d'épaisseur, et de structure amorphe. Pour obtenir une surface plane, en évitant d'apporter des perturbations importantes au cristal sous-jacent, on doit utiliser des poudres abrasives d'alumine de plus en plus fines et mouiller l'échantillon afin d'éviter un échauffement important.

B - ATTAQUE CHIMIQUE

Elle est nécessaire pour éliminer rapidement la couche amorphe afin de mettre à nu la structure cristalline du métal sous-jacent. Le bain d'attaque utilisé est une solution de persulfate d'ammonium à 10 % et la durée de l'attaque est de 5 minutes environ.

Je donne en II les résultats de l'étude de l'aspect des figures de corrosion, créées à la surface par cette attaque, en liaison avec l'orientation cristalline de cette surface.

C - TRAITEMENT ELECTROLYTIQUE (33)(17)(12)(44)(55)(34)

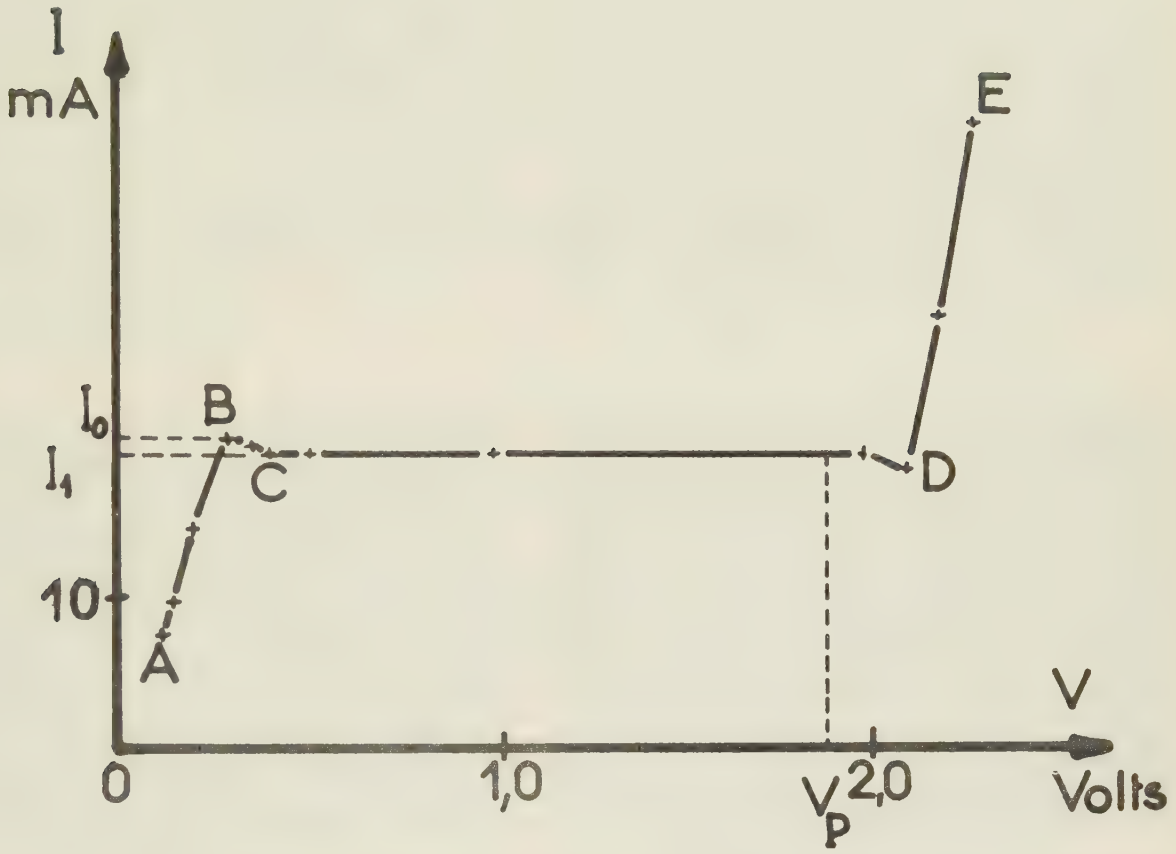
Pour rendre la surface plus régulière et pour éliminer les traces possibles d'oxyde qui auraient pu se former durant l'attaque chimique, il est nécessaire de faire subir à la plaquette un polissage électrolytique.

Le bain électrolytique est une solution aqueuse d'acide orthophosphorique de composition : 2/3 d'acide à 27° B, 1/3 d'eau distillée. La cathode est un cylindre de cuivre vertical, dont la face intérieure est vernie; l'anode, formée par l'échantillon, est placée dans l'axe du cylindre et dans sa partie basse, la face à polir tournée vers le haut. De la sorte, à la surface de la plaquette, la densité de courant est macroscopiquement uniforme et le dégagement d'hydrogène s'effectue à l'extérieur du cylindre.

La caractéristique courant-tension d'électrolyse a l'allure indiquée sur la figure 1.

On a choisi comme tension de polissage la tension V_p de l'ordre de 1,8 volt. Le traitement dure à peu près une heure. Après ce dernier, il est conseillé (12) de sortir l'échantillon du bain électrolytique sans couper la tension, ce qui évite des effets secondaires d'oxydation dus à la force contre électromotrice du voltamètre; pour les mêmes raisons, il ne faut pas utiliser d'eau pour le lavage des pièces polies mais une solution diluée d'acide orthophosphorique.

A la suite de ces trois traitements de surface, les échantillons de cuivre présentent des surfaces propres qui sont le prolongement du métal sous jacent mais ayant une certaine ondulation due au polissage électrolytique.



Courbe de polissage électrolytique

Figure 1

II - ETUDE DES FIGURES DE CORROSION CREEES PAR ATTAQUE CHIMIQUE DU CUIVRE

Parallèlement à l'étude de l'oxydation, il m'a paru intéressant d'étudier l'aspect des figures de corrosion créées par attaque chimique sur les faces (100), (110) et (111) du cuivre.

1-Résultats des observations -

α - Plaquettes orientées suivant la face du cube

Les figures présentent toujours une symétrie d'ordre quatre, les côtés des carrés étant orientés suivant des axes d'ordre quatre parallèles à la surface.

On note, après une demi heure d'attaque, en plus des affleurements des faces du cube perpendiculaires à la surface, des figures de corrosion en forme de pyramide renversée à base carrée et à parois en escalier (figure 2) ; après une heure les pyramides se transforment en étoiles à quatre branches (figure 3).

Si la plaquette monocristalline a une surface inclinée de quelques degrés par rapport à une face du cube, l'aspect du relief superficiel se modifie et les figures de corrosion ont leurs contours déformés (figure 4). Cette modification est très sensible, ce qui permet de vérifier l'orientation de la surface.

β - Plaquettes orientées suivant la face du dodécaèdre

La durée de l'attaque doit être, approximativement, deux fois plus longue que dans le cas précédent pour obtenir un résultat comparable. La figure 5 représente les plans affleurant sur une surface presque parfaitement orientée. Les figures de corrosion, peu nettes, donc difficiles à photographier, ont l'aspect de tronc de pyramide renversé à base rectangulaire (voir figure 6).

γ - Plaquettes orientées suivant la face de l'octaèdre

Dans ce cas, les figures d'attaque sont nettement plus petites et appa-

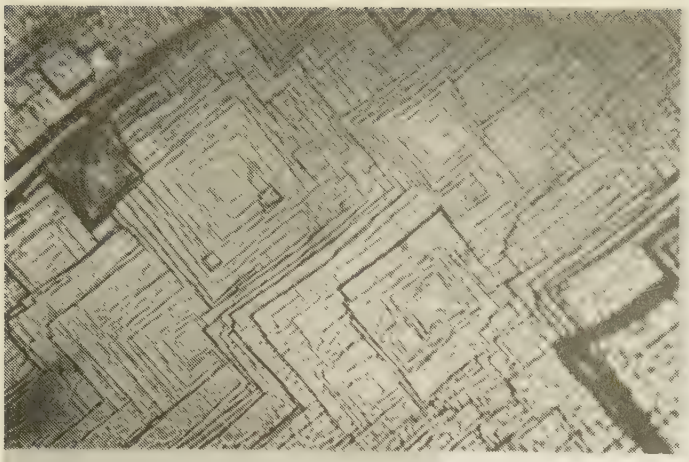


Figure 2 - x 439

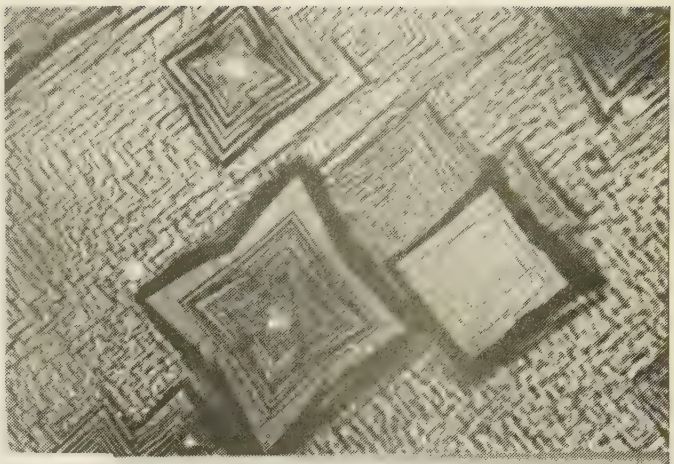


Figure 3 - x 439

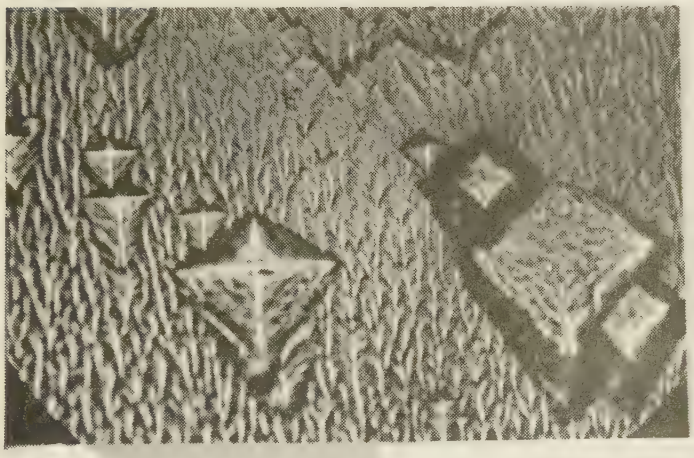


Figure 4 - x 439

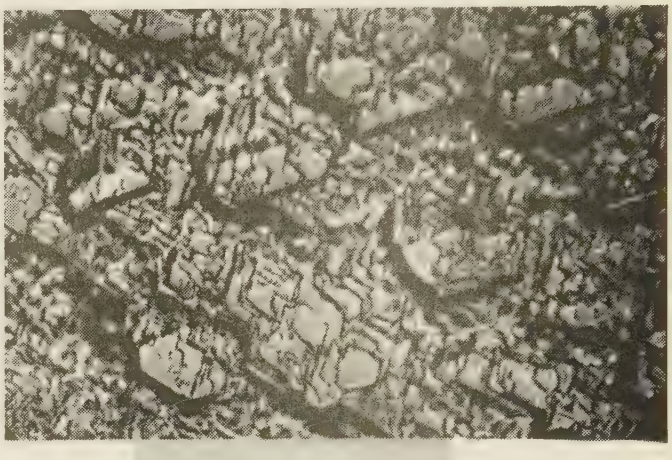


Figure 5 - x 439

Figure 6 - x 439

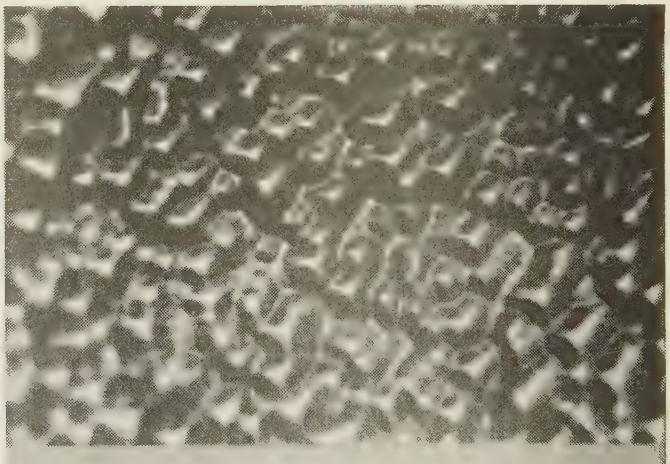


Figure 7 - x 1000

raissent sous forme de pointements ternaires (en creux), dont les arêtes s'émoussent lorsque l'attaque se prolonge (voir figure 7).

2 - Interprétation des résultats de l'observation (36)(47)(45)

Pour interpréter les figures obtenues, il est nécessaire de rappeler rapidement les lois de croissance et de dissolution des faces cristallines.

α - Lois de croissance et de dissolution

- Croissance

On peut admettre en première approximation que pour des cristaux obtenus par croissance libre, les faces les plus stables sont les faces parallèles aux plans les plus denses, ces plans ont la vitesse de croissance normale la plus faible et inversement la vitesse de croissance latérale la plus importante. Dans cette approximation on néglige le fait que les vitesses de croissance des différents plans peuvent dépendre non seulement de leur densité respective , mais aussi du motif cristallin, de la nature du solvant .... (35).

Par suite, dans la croissance convexe, les faces qui subsistent sont les faces de grande densité réticulaire ou faces à champ fort (champ électrostatique qui est une fonction de la densité réticulaire et du motif).

Considérons maintenant les principaux plans d'un réseau cubique à faces centrées qui est celui du cuivre ; nous avons le tableau suivant :

Plan	Densité réticulaire : d	Distance inter-réticulaire
(100)	$2/a^2$	$a/2$
(110)	$2/a^2\sqrt{2}$	$a\sqrt{2}/4$
(111)	$4/a^2\sqrt{3}$	$a/\sqrt{3}$

on a donc $d(111) > d(100) > d(110)$

et $V_n(111) < V_n(100) < V_n(110)$

$V_n(\alpha)$ étant la vitesse normale de croissance dans la direction α.

- Dissolution

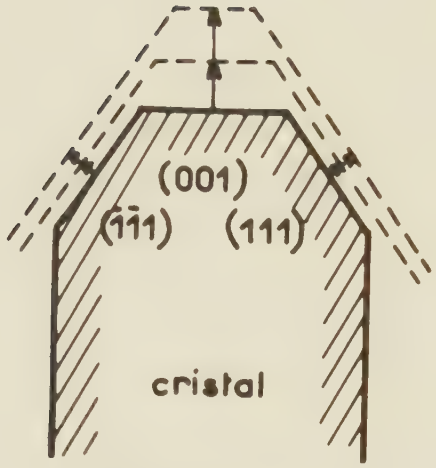
Lors de la croissance convexe, les faces cristallines ayant les vitesses de croissance élevées disparaissent au profit des faces lentes ; dans le cas de la décroissance convexe, c'est l'inverse qui se produit. G. Friedel (21) a montré que le phénomène symétrique de la croissance convexe est la décroissance concave, et les figures de corrosion peuvent être envisagées comme étant le résultat d'une décroissance concave.

En résumé : Nous admettrons en première approximation, que dans la croissance convexe et la décroissance concave ce sont les mêmes types de plans qui apparaissent, par exemple les faces de grande densité réticulaire ou faces à champ fort.

Les figures 8 et 9 schématisent la croissance convexe et la décroissance concave d'un cristal limité par des faces orientées suivant les plans parallèles aux faces du cube et de l'octaèdre par exemple.

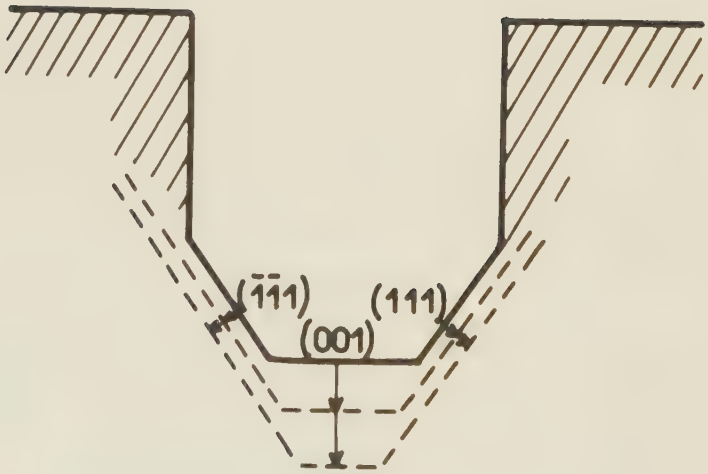
β - Interprétation

A la lumière des règles énoncées dans le paragraphe précédent, on peut essayer d'interpréter l'aspect des figures de corrosion obtenues. La forme de celles correspondant aux échantillons orientés suivant une face du cube, pourrait être générée par le processus suivant : une ligne de dislocation normale au plan (001) favorise le creusement en profondeur d'une figure de corrosion par dissolution des plans cristallins successifs, localement affaiblis à la traversée de la dislocation. Nous choisissons une surface de cristal orientée suivant un plan (001) et faisons une coupe du réseau suivant un plan (100) normal à la surface. Soit XX' la trace de ce plan sur la surface, nous pouvons délimiter un creux de forme générale ; en appliquant à cette forme les règles précédentes, nous obtenons le tracé représenté sur la figure 10. Choisissons le plan de coupe ($\bar{1}10$), soit YY' la trace de ce plan sur la surface, nous délimitons de la même manière un creux de forme générale et nous avons représenté sur la figure 10 le tracé final obtenu.



croissance convexe

Figure 8



cristal

décroissance concave

Figure 9

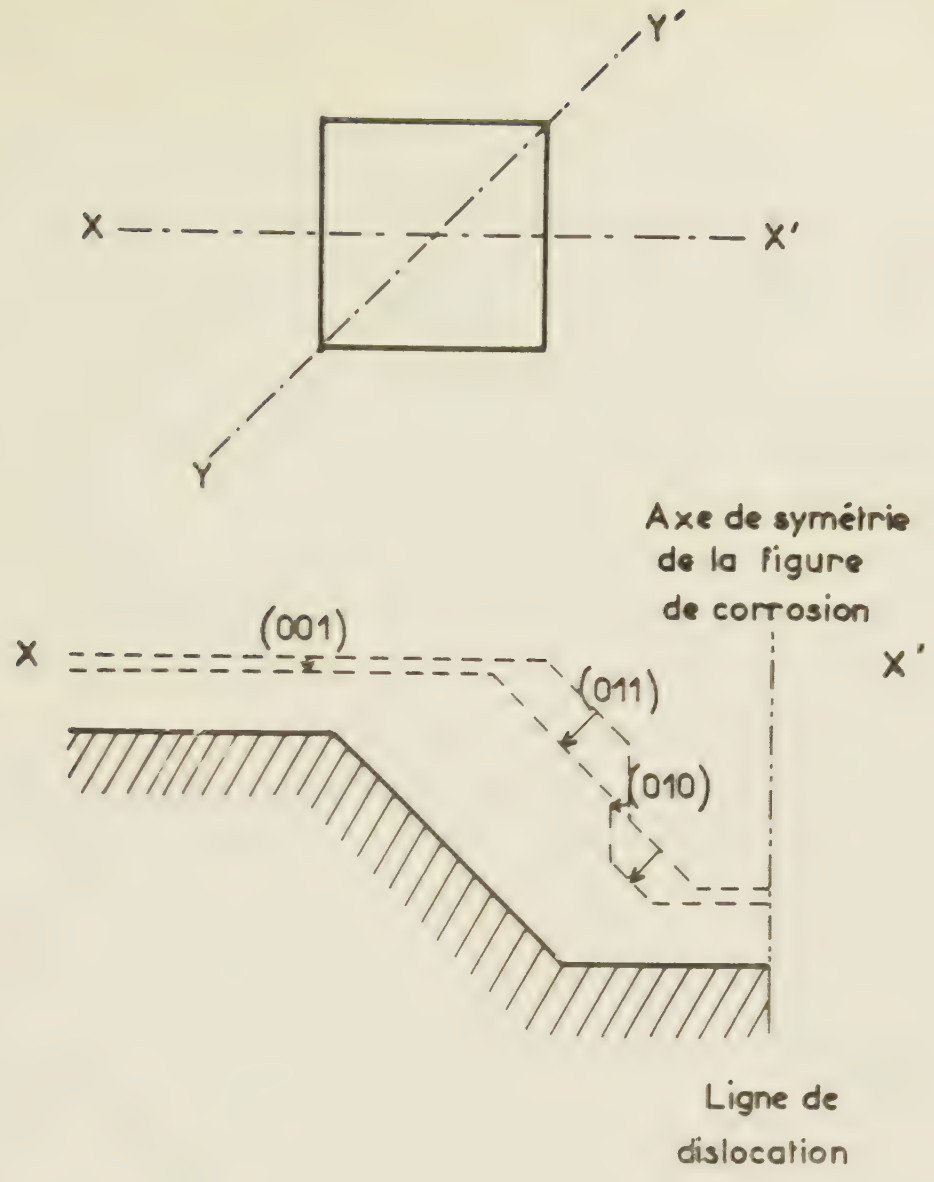

Y'
X
X'
Y
Axe de symétrie
de la figure
de corrosion
(001)
X
X'
(011)
(010)
Ligne de
dislocation
(001)
Y
Y'
(111)
(110)

Figure 10

Si nous combinons les deux coupes, nous nous apercevons que lès faces du dodécaèdre rhomboïdal devraient disparaître au profit des faces de l'octaèdre qui, comme nous l'avons vu, sont des faces de grande densité.

Or nous avons pu vérifier que les côtés des carrés des figures de corrosion sont parallèles à des λ^4, il faut donc supposer que contrairement à ce que nous avons admis en première approximation, la vitesse de dissolution de la face (111) est plus grande que celle de la face (110).

Les formes finales des figures de corrosion dépendront de l'aspect de la dislocation, nous observerons soit des pyramides à parois plus ou moins en escalier , soit des pyramides tronquées.

D'une manière identique, on peut interpréter l'aspect des figures de corrosion apparaissant sur la face (110) (voir figure 11) et sur la face (111) du cuivre (voir figure 12).

III - LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL D'OXYDATION

Je vais maintenant décrire l'appareillage utilisé pour oxyder les plaquettes monocristallines de cuivre, préalablement traitées. Il comporte essentiellement un dispositif faisant le vide dans l'enceinte laboratoire, un dispositif d'injection d'oxygène et un ensemble four, alimentation, régulateur et enregistrement (voir figure 13). Je donne aussi le mode opératoire.

A - LE GROUPE DE POMPAGE ET LE DISPOSITIF D'INJECTION D'OXYGENE

Le vide est obtenu au moyen d'un groupe comprenant une pompe primaire à palettes et une pompe à diffusion d'huile. L'appareillage destiné à l'alimentation en oxygène de l'enceinte laboratoire comprend un bouteille d'oxygène comprimé, un détendeur, un volume tampon sur lequel est branché un manomètre à mercure, et enfin une fuite réglable. Le réglage du débit

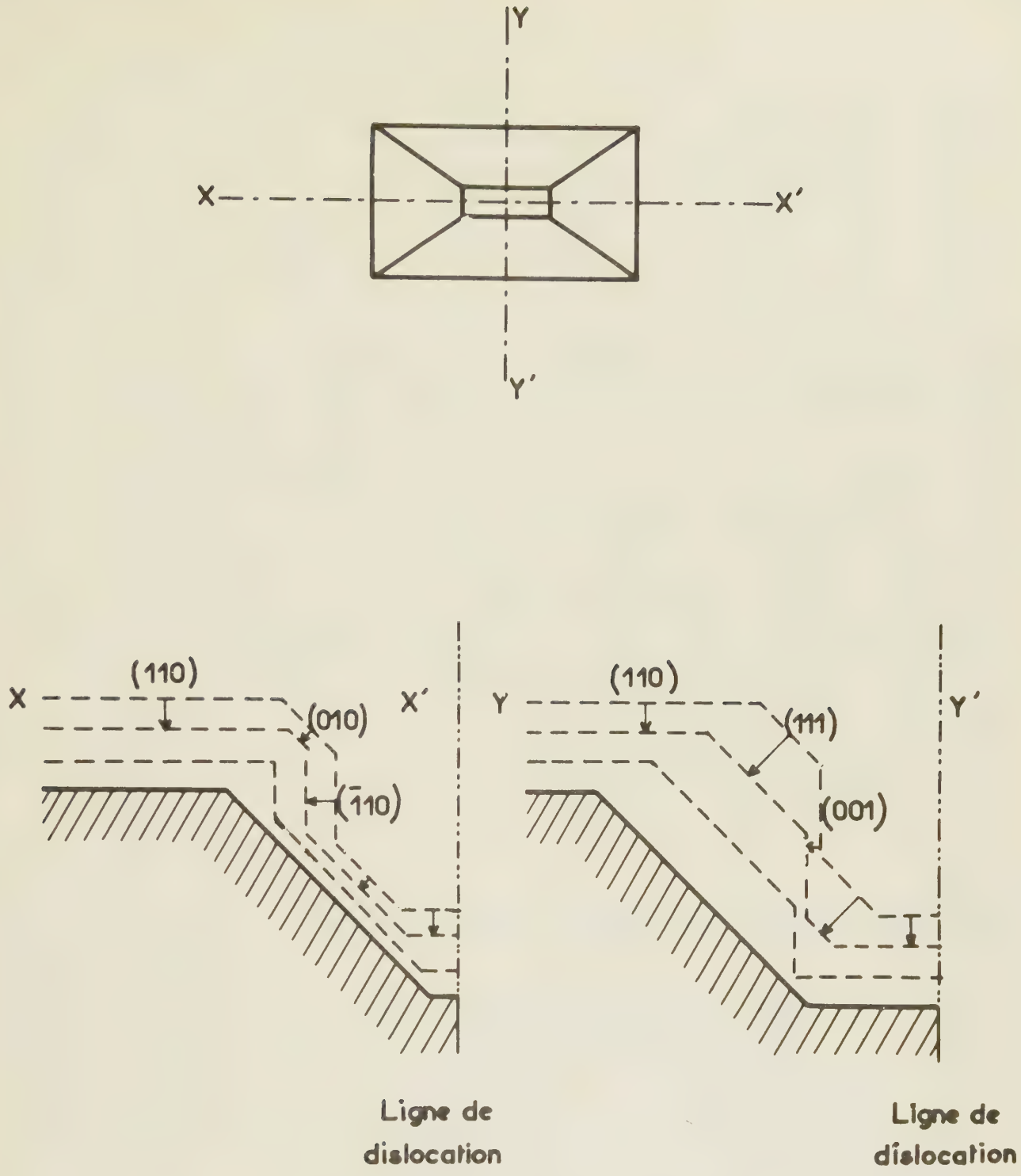
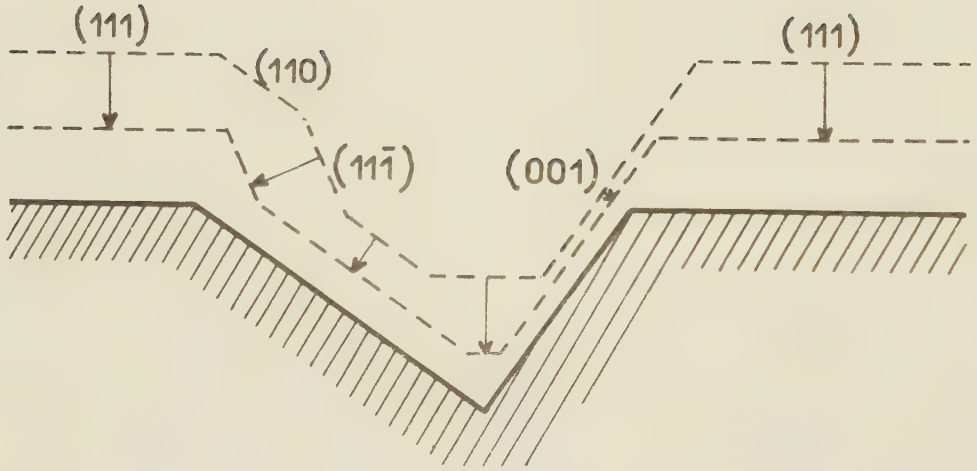

Y
X
X'
Y'
(110)
(010)
(1̄10)
X'
X
Ligne de dislocation
(110)
(111)
(001)
Y'
Y
Ligne de dislocation

Figure 11



Plan de coupe ($\bar{1}$10)

Figure 12

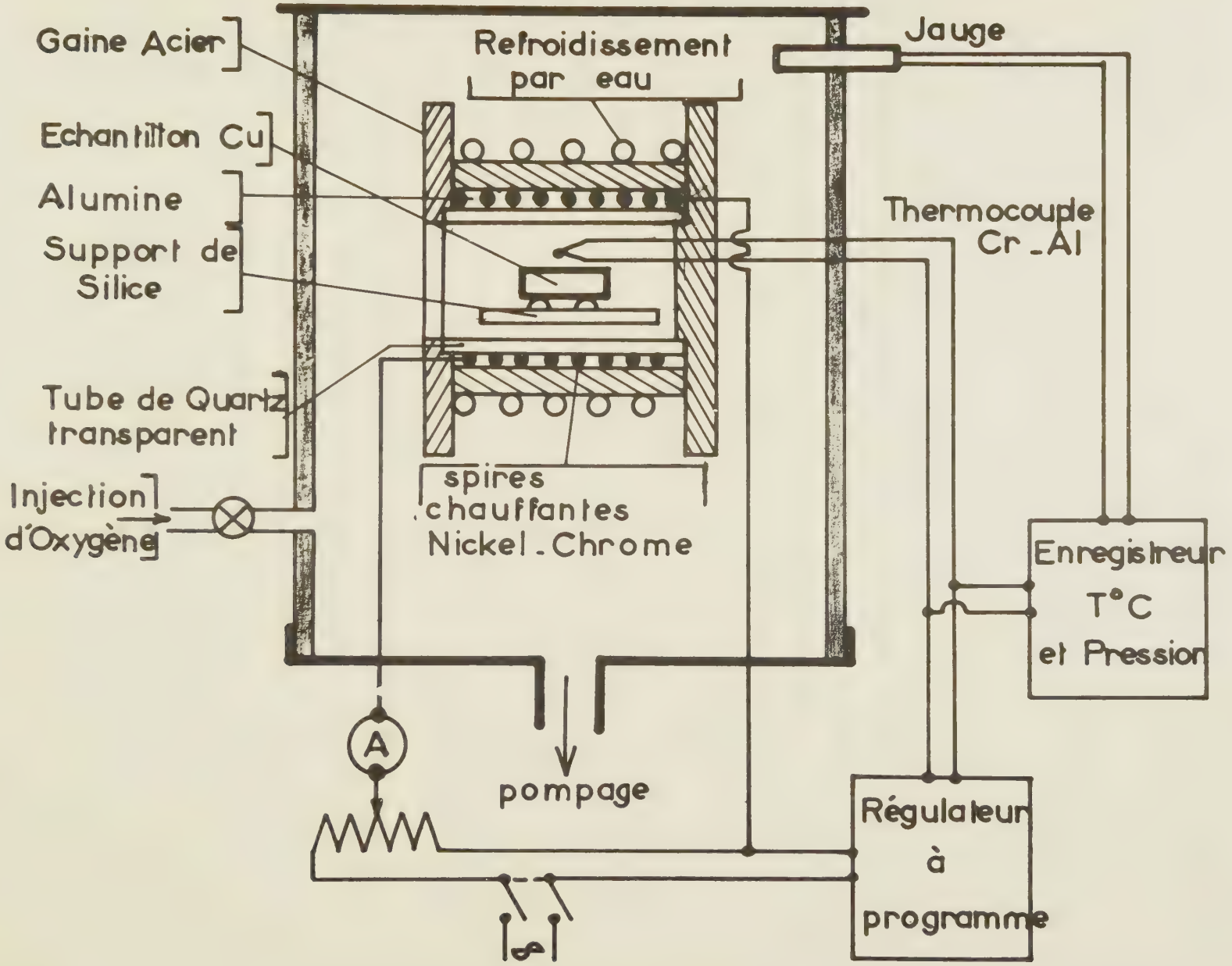

Gaine Acier
Echantillon Cu
Alumine
Support de Silice
Tube de Quartz transparent
Injection d'Oxygène
Refroidissement par eau
Jauge
Thermocouple Cr-Al
spires chauffantes Nickel-Chrome
Enregistreur T°C et Pression
A
pompage
Régulateur à programme

Figure 13

d'arrivée d'oxygène se fait par le détendeur et la fuite réglable, de telle sorte que la pression dans l'enceinte soit constante. Avant l'injection contrôlée d'oxygène, on réalise un fort balayage du même gaz puis on fait le vide dans l'enceinte. De la sorte, lors de l'oxydation, la pression dans l'enceinte représente la pression d'oxygène, qui peut être enregistrée afin de vérifier sa constance pendant le temps d'oxydation. Pour arriver à un tel résultat, il est nécessaire de surveiller le dispositif en cours de fonctionnement et d'ajuster de temps en temps les réglages.

B - L'ENSEMBLE FOUR, REGULATEUR

L'enceinte à réaction est constituée par un tube de quartz transparent de 20 cm de long, de 40 mm de diamètre intérieur, autour duquel a été placé un enroulement de nickelchrome noyé dans de l'alumine. Le tout est à l'intérieur d'un cylindre en acier, fortement refroidi par une circulation d'eau qui évite le rayonnement thermique dans l'enceinte à vide. Une longue et fine plaquette de quartz, à l'extrêmité de laquelle est placé l'échantillon de cuivre, est introduite à l'intérieur de l'ensemble.

Le four est alimenté en courant alternatif et un couplage entre le thermocouple de chromel-alumel (placé au proche voisinage de l'échantillon) et l'alimentation, par l'intermédiaire d'un régulateur à came, permet d'imposer un programme de température bien déterminé. La température est enregistrée pour vérifier que le programme a été suivi.

C - MODE OPERATOIRE

Une manipulation d'oxydation comprendra les phases suivantes :

- introduction de l'échantillon sur son support
- balayage par un courant d'oxygène
- pompage en vide secondaire et dégazage (à 500 °C) de l'échantillon pendant une heure
- injection d'oxygène et programme thermique d'oxydation.

IV - ETUDE DE LA FORMATION DE GERMES DE Cu_2O SUR LE CUIVRE

Le problème de la croissance épitaxique du Cu_2O sur le cuivre a été étudié par un certain nombre de chercheurs (23) (26) (38) (40) (54) (29). Mon but étant de fabriquer une couche de plusieurs microns de Cu_2O, il m'a paru nécessaire de reprendre cette étude afin de déterminer sur quel plan cristallographique la totalité des germes d'oxyde cuivreux présentait une orientation unique. De la sorte, lorsque la couche de Cu_2O croîtra à partir de ces germes, le risque de formation de mâcles sera diminué.

A - GENERALITES

MENZEL (40) et GRØNLUND (26) ont déterminé que l'accolement du Cu_2O sur les différentes orientations se faisait de la façon suivante : sur une face (100) du cuivre, l'oxyde Cu_2O croît épitaxiquement en accolant un plan (111); sur une face (110) du cuivre, l'accolement se fait suivant un plan (110) ; sur une face (111) du cuivre, l'accolement se fait suivant un plan (111).

GRØNLUND (26) a étudié l'influence, sur la germination, de différents facteurs (température, pression d'oxygène et temps d'oxydation) ; il montre que, dans des conditions de température et de pression déterminées, le nombre de germes est à peu près constant quel que soit le temps d'oxydation, c'est à dire qu'un certain nombre de germes prennent naissance au début et grossissent peu à peu. Le nombre de germes augmente avec la pression d'oxydation et est fonction de l'orientation du métal.

B - RESULTATS EXPERIMENTAUX (8) (9)

J'ai donc, compte tenu du travail de GRØNLUND (26), étudié la germination du Cu_2O sur des faces monocristallines de cuivre taillées parallèlement aux plans cristallins (100), (110), (111) et préparées comme il est dit dans le deuxième chapitre.

J'ai choisi les conditions expérimentales suivantes :

pression d'oxygène de l'ordre de $7,5.10^{-2}$ mm de Hg, température d'oxydation 500° C. Le choix de ces conditions, réalisé à partir des résultats de GRØNLUND (26), me permet d'obtenir des germes bien visibles au microscope. La durée de l'oxydation varie avec l'orientation du support. Les échantillons oxydés sont observés au microscope métallographique Nachet, équipé d'un système Reflex pour la microphotographie.

1°) Germination du Cu_2O sur la face (100) du cuivre

J'ai observé les germes à deux stades de l'oxydation :

- Après une minute d'oxydation, les germes apparaissent sous la forme de triangles équilatéraux souvent accolés entre eux (voir figure 14) et se disposent de manière à placer un de leurs côtés suivant des directions correspondant aux diagonales des faces du cube dans le cristal.

- Après une demi heure d'oxydation, les germes s'étendent, s'enchevêtrent, j'obtiens un canevas d'aiguilles d'oxyde suivant deux directions perpendiculaires qui sont les diagonales des faces du cube (figure 15 correspondant à une surface légèrement désorientée).

2°) Germination du Cu_2O sur la face (110) du cuivre

L'oxydation à un premier stade d'une telle face est moins aisée que celle d'une face (100). Les germes ont l'apparence de grains ; même avec un grossissement puissant, leurs formes sont imprécises : certains grains ressemblent à des bâtonnets rectangulaires. Lorsque l'oxydation est à un stade plus avancé, l'oxyde se développe suivant un certain nombre de directions particulières conduisant à des dessins en " feuilles de fougères" régulièrement disposées, comme on peut le voir sur la figure 16.

3°) Germination du Cu_2O sur la face (111) du cuivre

Le nombre de germes est moins important que pour les faces (100) et (110). Les germes d'oxyde se présentent sous forme de triangles ayant

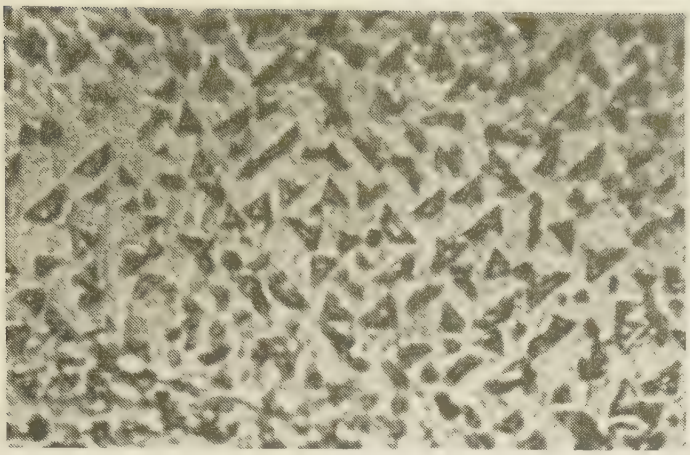


Figure 14 - x 1260

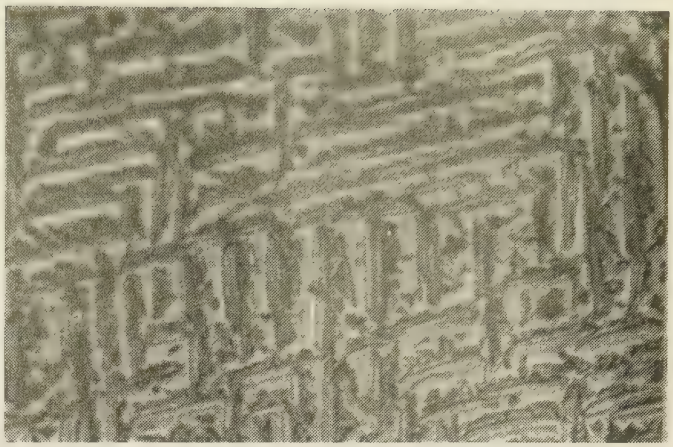


Figure 15 - x 439

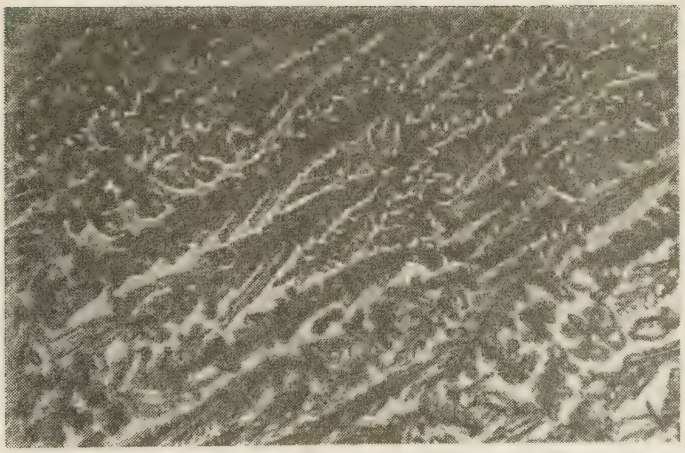


Figure 16 - x 439

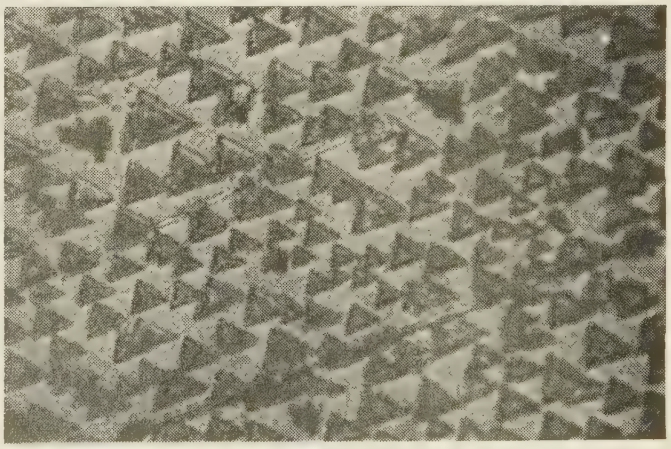


Figure 17 - x 439

tous leurs côtés parallèles et de même orientation (figure 17).

En conclusion de cette étude relative à la forme et à l'orientation des germes du Cu_2O sur les trois plans (100), (110) et (111) du cuivre, il semble que, seule, l'épitaxie sur la face (111) conduise expérimentalement à une assemblée de germes ayant tous certainement la même orientation ; en effet, j'ai pu voir que, sur la face (100) il y a deux orientations, à 45° l'une de l'autre, des germes de Cu_2O, et sur la face (110) les résultats obtenus ne m'ont pas permis de conclure.

Par conséquent, il me paraît raisonnable de fabriquer des couches monocristallines épaisses de Cu_2O sur la face (111) du cuivre, afin de diminuer les risques de formation de mâcles, qui se présentent comme des défauts dans le réseau de l'oxyde.

V - FABRICATION DE COUCHES MONOCRISTALLINES DE Cu_2O

La méthode de fabrication de couches monocristallines d'oxyde cuivreux sur la face (111) du cuivre a été mise au point de la façon suivante : tout d'abord, à partir des résultats du chapitre précédent, j'ai opéré à 500° C ; puis j'ai été amenée à opérer à 900° C pour essayer de faire croître la couche d'oxyde en épaisseur ; enfin, pour obtenir le meilleur résultat, j'ai adopté le mode opératoire suivant : formation des germes puis d'une couche mince monocristalline de Cu_2O à 500° C, et croissance en épaisseur de cette couche à 900° C.

A - OXYDATION A 500° C (10)

La pression d'oxydation est toujours $7,5.10^{-2}$ mm de Hg et la température d'oxydation est de 500° C. J'ai fait varier le temps d'oxydation (6, 30 et 120 minutes). L'examen au microscope optique de l'oxyde cuivreux montre que celui-ci se présente d'abord, pour t = 6 mn , sous la forme d'une juxtaposition de cristallites triangulaires plus ou moins jointifs (figure 18) ; pour une durée d'oxydation plus longue, on parvient à une couche con-

tinue d'oxyde d'autant plus épaisse que t est plus grand et l'aspect monocristallin ne peut plus être mis en évidence au microscope optique à cause de la continuité de la surface. Les diagrammes de diffraction électronique obtenus par reflexion suivant l'azimuth [110] montrent bien que la couche est une face (111) de l'oxyde cuivreux. Les clichés 19, 20, 21, 22 donnent un aspect de la croissance de l'oxyde en fonction du temps d'oxydation.

L'examen au microscope optique des cristallites de Cu_2O sur la face (111) du cuivre a montré que le plan d'accolement du Cu_2O est un plan (111) et que ces cristallites présentent tous une orientation unique. En effet, ce fait est confirmé par l'absence de points supplémentaires dans le diagramme, qui proviendraient de la formation de mâcles dues à une double orientation. Par contre, j'ai constaté sur les diagrammes du Cu_2O, la présence de points supplémentaires (54) correspondant à des reflexions interdites d'après le facteur de structure. Ces points sont dus à la diffraction secondaire (figure 23). D'autre part, un repérage en orientation du monocristal de cuivre avant et après oxydation permet d'affirmer que l'axe [110] de l'oxyde cuivreux est paralièle à l'axe [110] du cuivre.

A cette température, l'oxydation est assez lente (formation d'une couche de l'ordre du micron en deux heures) et pour obtenir des épaisseurs de plusieurs microns d'oxyde, il faudrait augmenter encore la durée d'oxydation ; les expériences que j'ai conduites dans ce but, ont fait apparaître très souvent, que superficiellement la couche d'oxyde devenait polycristalline (apparition d'anneaux se superposant au diagramme de points sur le diagramme de diffraction électronique).

B - OXYDATION A 900° C (11)

J'ai donc été amenée à opérer à 900° C, d'autant plus que l'étude de DIXIT et AGASHE (16) a montré que le pouvoir redresseur du contact $Cu-Cu_2O$ polycristallin augmentait avec la température d'oxydation. Je n'ai pas choisi une température supérieure pour ne pas oxyder le cuivre au voisinage de sa température de fusion.

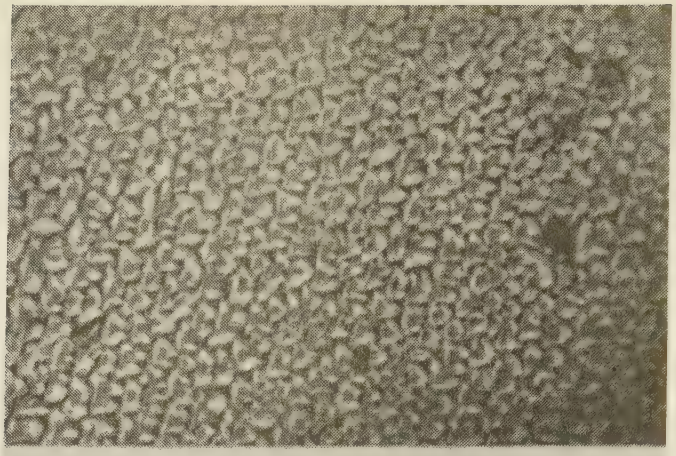


Figure 18 - x 290

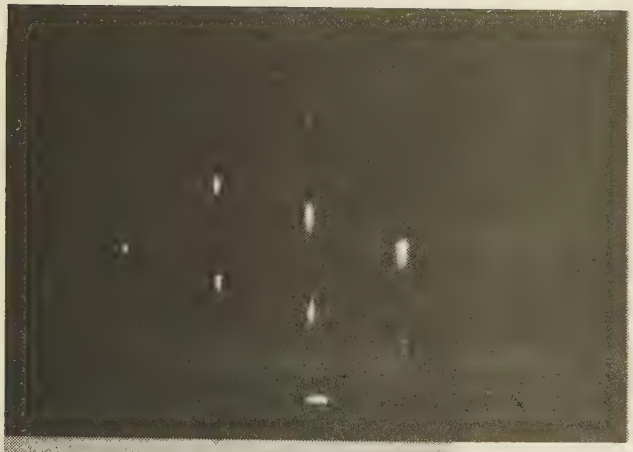


Figure 19 t oxy = 0

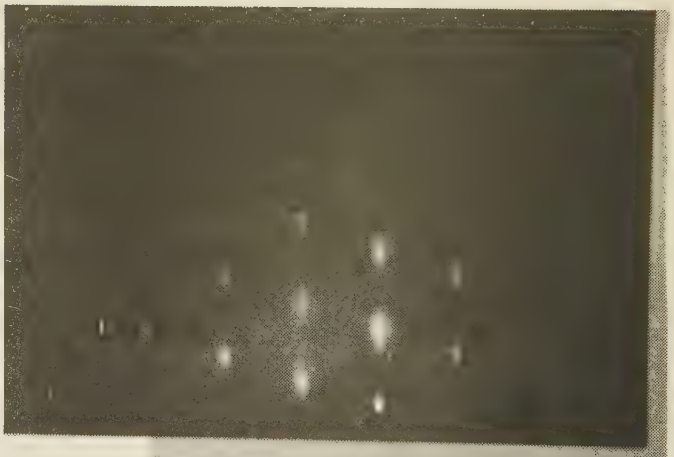


Figure 20 t oxy = 6 mn

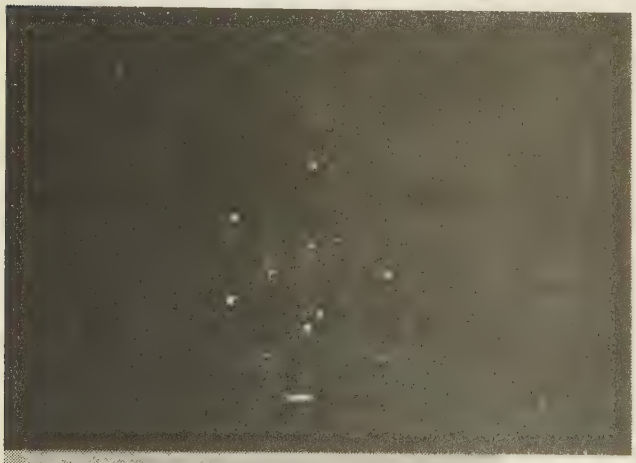
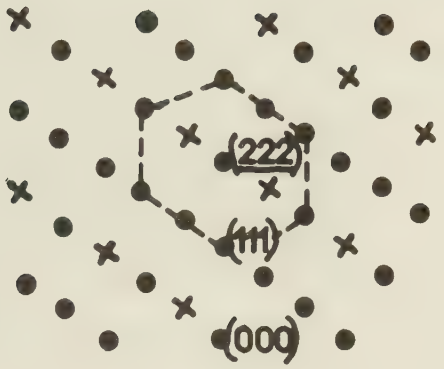
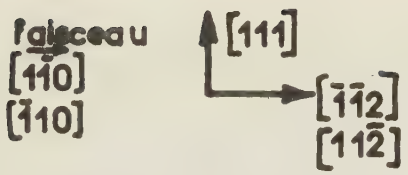


Figure 21 t oxy = 30 mn

Figure 22 t oxy = 120 m





● Reflexions normales

+ Reflexions interdites à cause du facteur de structure.

Figure 23

En opérant avec une température d'oxydation de 900° C la couche d'oxyde obtenue est constituée par la juxtaposition de gros cristallites de Cu_2O ne présentant pas une orientation unique, ce qui est confirmé par l'étude du diagramme de diffraction électronique. Le mode opératoire a donc été modifié.

C - GERMINATION A 500° C ET OXYDATION A 900° C

1 - Fabrication - La plaquette de cuivre dont les faces sont orientées suivant le plan (111) est chauffée à 500° C durant une heure sous vide de 10^{-5} mm Hg. Après ce dégazage, on réalise une première oxydation à cette température durant 15 mn sous une pression d'oxygène de $7,5.10^{-2}$ mm Hg.

Celle-ci a pour but de favoriser la formation de germes de Cu_2O d'orientations identiques. Puis, maintenant constante la pression d'oxygène, on élève la température jusqu'à 900° C et on l'y maintient durant un temps t, choisi en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde qu'on se propose d'obtenir. Enfin, on impose une vitesse de refroidissement, refroidissement pouvant s'effectuer, soit sous la pression d'oxygène de $7,5.10^{-2}$ mm Hg, soit sous un vide de l'ordre de 10^{-5} mm Hg.

L'examen du diagramme de diffraction électronique des couches ainsi fabriquées indique l'absence de mâcles ; ceci a été vérifié en produisant des figures de corrosion sur le Cu_2O au moyen d'une attaque par une solution de persulfate d'ammonium durant quelques secondes, et en observant la surface au microscope optique (figure 24) ou une réplique de celle-ci au microscope électronique (figure 25).

2 - Mesure de l'épaisseur des échantillons -

J'ai tout d'abord essayé de détacher la couche d'oxyde formée par une méthode de dissolution électrolytique du métal sous-jacent (13)(19)(28). Cette méthode, plus adaptée aux couches très minces, fragmente la couche d'oxyde en morceaux beaucoup trop petits pour qu'il soit possible de faire

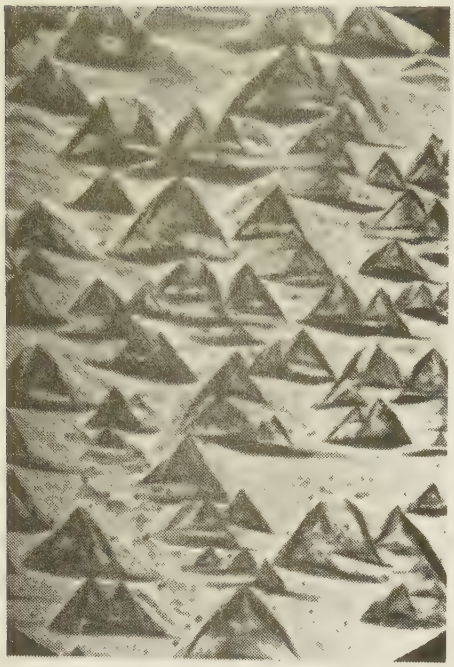


Figure 24 - x560

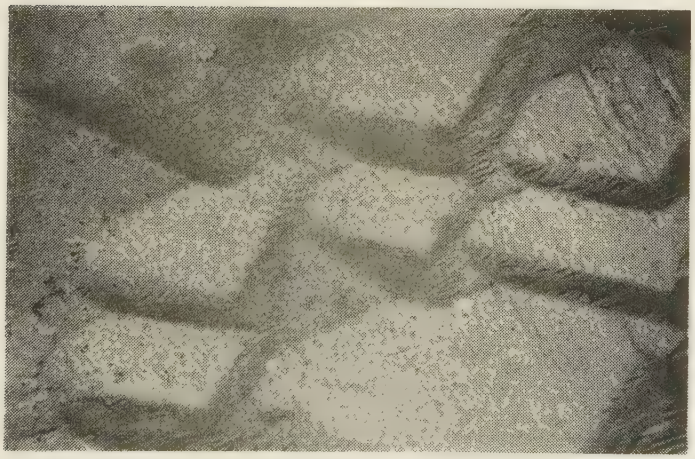


Figure 25 - x5.500

des mesures reproductibles.

J'ai aussi essayé d'utiliser une méthode de mesure(1)(13)(39)de l'épaisseur par réduction électrolytique du Cu_2O , mais cette méthode est trop longue; en effet, il faut à peu près 3 heures pour réduire un demi micron d'oxyde.

J'ai donc simplement utilisé la méthode de pesée à la microbalance. Si p est l'augmentation de poids de l'échantillon de surface totale S après oxydation, on peut montrer simplement (en négligeant l'évaporation du cuivre) que l'épaisseur e de la couche d'oxyde (de densité $\rho = 6,06$) formée s'exprime par la relation :

$$e(\mu) = 10^4 \cdot \frac{143,14}{16} \cdot \frac{p}{S\rho} \simeq 1,490 \cdot \frac{p\,(g)}{S\,(cm^2)} \cdot 10^4$$

De plus, afin de déterminer l'influence de l'évaporation du cuivre, j'ai mesuré la perte de poids d'un échantillon de cuivre chauffé pendant une heure à 900° C sous un bon vide (0,05 mg par cm^2 et par heure), ce qui me permet d'évaluer, pour chaque expérience, la correction à faire sur p.

Je donne dans le tableau ci-dessous les épaisseurs de 10 échantillons, fabriqués par la méthode C avec des durées d'oxydation comprises entre 1 heure et 4 heures.

Echantillons	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Durée de l'oxydation	1h.	1h.	1h.	1h.	40mn	2h.	3h30	4h.	1h.	2h.
Epaisseur en μ	8,5	10	5	10	4,5	17	22	50	3,3	19

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DES CONTACTS MONOCRISTALLINS Cu-Cu_2O

VI - ETUDE EXPERIMENTALE

Elle comprend essentiellement le relevé des caractéristiques courant-tension du contact et de l'effet photovoltaïque qu'il présente. Ces deux études sont faites sur des échantillons identiques provenant de la même plaquette de cuivre oxydé.

A - ETUDE DES CARACTERISTIQUES I = f (V)

1 - Préparation des électrodes de contact -

• Une première électrode est formée par une face du cristal où le cuivre a été mis à nu par rôdage mécanique lent pour éviter tout échauffement. La deuxième est réalisée sur la face opposée par projection thermique d'argent (voir figure 26). Ce métal est utilisé car il ne forme pas de contact redresseur avec le Cu_2O (32), propriété que j'ai vérifiée.

2 - Description de l'appareillage -

L'appareillage destiné à l'étude de ces contacts comporte une partie mécanique et une partie électrique.

α - Les échantillons, préparés comme nous l'avons indiqué dans le paragraphe précédent, sont installés sur un support, représenté sur la figure 27, qui permet de fixer par pression des contacts sur les deux électrodes. Pour les mesures effectuées aux basses températures un dispositif analogue à celui-ci, mais de dimensions plus réduites, est placé dans un cryostat dont le schéma de principe est représenté sur la figure 28.
Ce cryostat se compose essentiellement :

- d'une masse de cuivre, baignant dans le réfrigérant, dans laquelle est prévue une enceinte renfermant l'échantillon et une résistance chauffante.

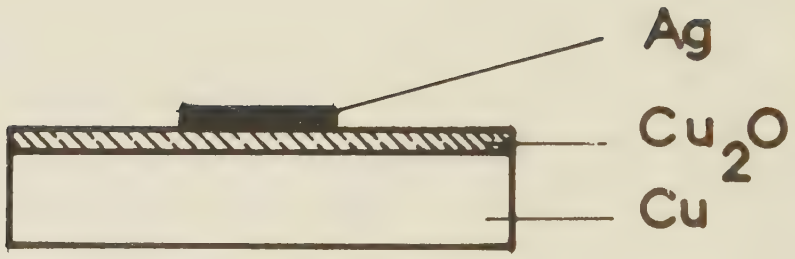


Figure 26

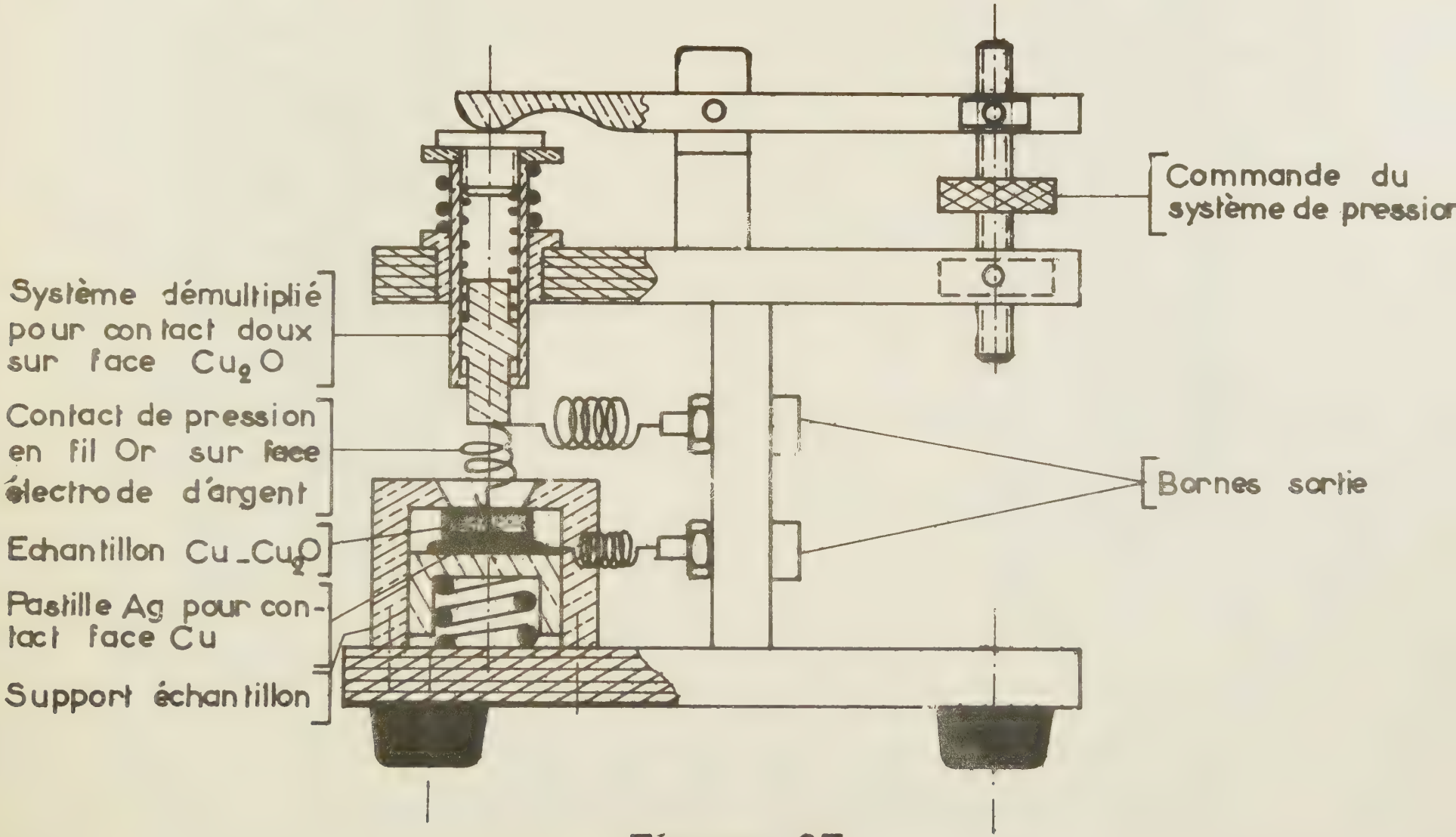

Commande du système de pression
Système démultiplié pour contact doux sur face Cu_2O
Contact de pression en fil Or sur face électrode d'argent
Bornes sortie
Echantillon Cu_Cu_2O
Pastille Ag pour contact face Cu
Support échantillon

Figure 27

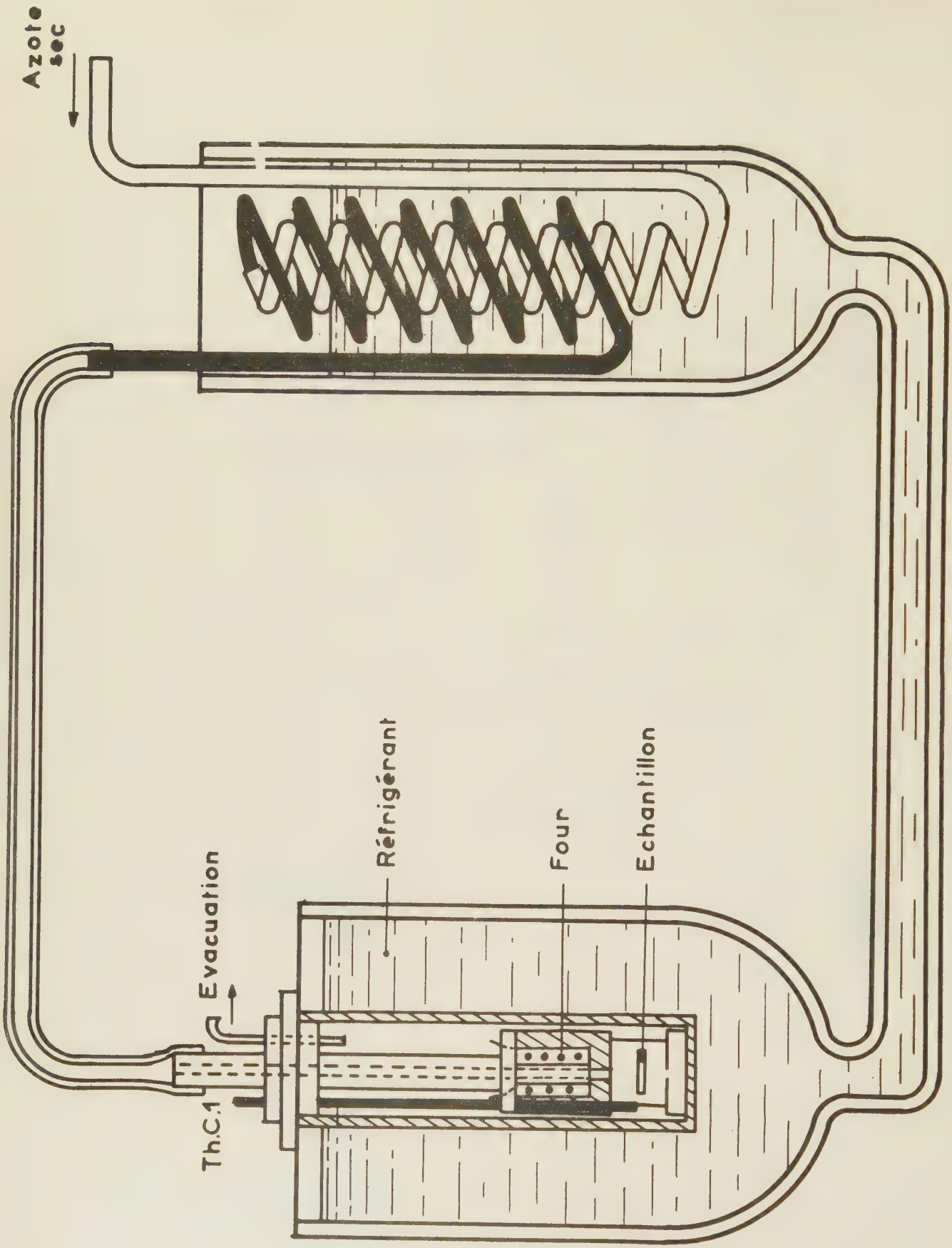


Figure 28

- d'un dispositif de circulation d'azote sec à débit contrôlé qui sert à maintenir l'échantillon dans une ambiance gazeuse déterminée. Un régulateur de température permet de contrôler la puissance dissipée dans la résistance chauffante, donc de faire varier à volonté la température de l'échantillon.

β - Une source de tension continue, fournie par une batterie de piles, est appliquée aux extrêmités d'une chaine de résistances. Un dispositif potentiométrique permet d'appliquer une partie de cette tension aux bornes de l'échantillon, tension dont on peut changer la polarité au moyen d'un inverseur et que l'on mesure à l'aide d'un millivoltmètre à haute impédance d'entrée. Un ampèremètre indique l'intensité du courant qui traverse le redresseur.

3 - Résultats expérimentaux -

Mes expériences ont consisté à mesurer l'intensité du courant qui traverse un contact pour des valeurs régulièrement croissantes de la tension appliquée, en polarisation directe puis en polarisation inverse.

- Je donne, sur la figure 29, en coordonnées logarithmiques les caractéristiques courant-tension $I = f(V)$, pour 3 échantillons à la température ordinaire ($T = 300°$ K). J'ai effectué des mesures à plus basse température pour les contacts n° 3, 5, 7 et sur la figure 30, je donne les résultats de ces mesures effectuées sur l'échantillon n° 3 à des températures de 300° K, 273° K, 243° K.

- J'ai également tracé les variations du pouvoir redresseur R de ces contacts en fonction de la tension, c'est à dire les variations du rapport entre le courant direct et le courant inverse pour une même valeur absolue de la tension appliquée. La figure 31 représente R à la température ordinaire pour les contacts n° 1, 7, 2 et la figure 32 donne R pour le contact n° 3 et pour $T = 300°$ K, 273° K, 243° K.

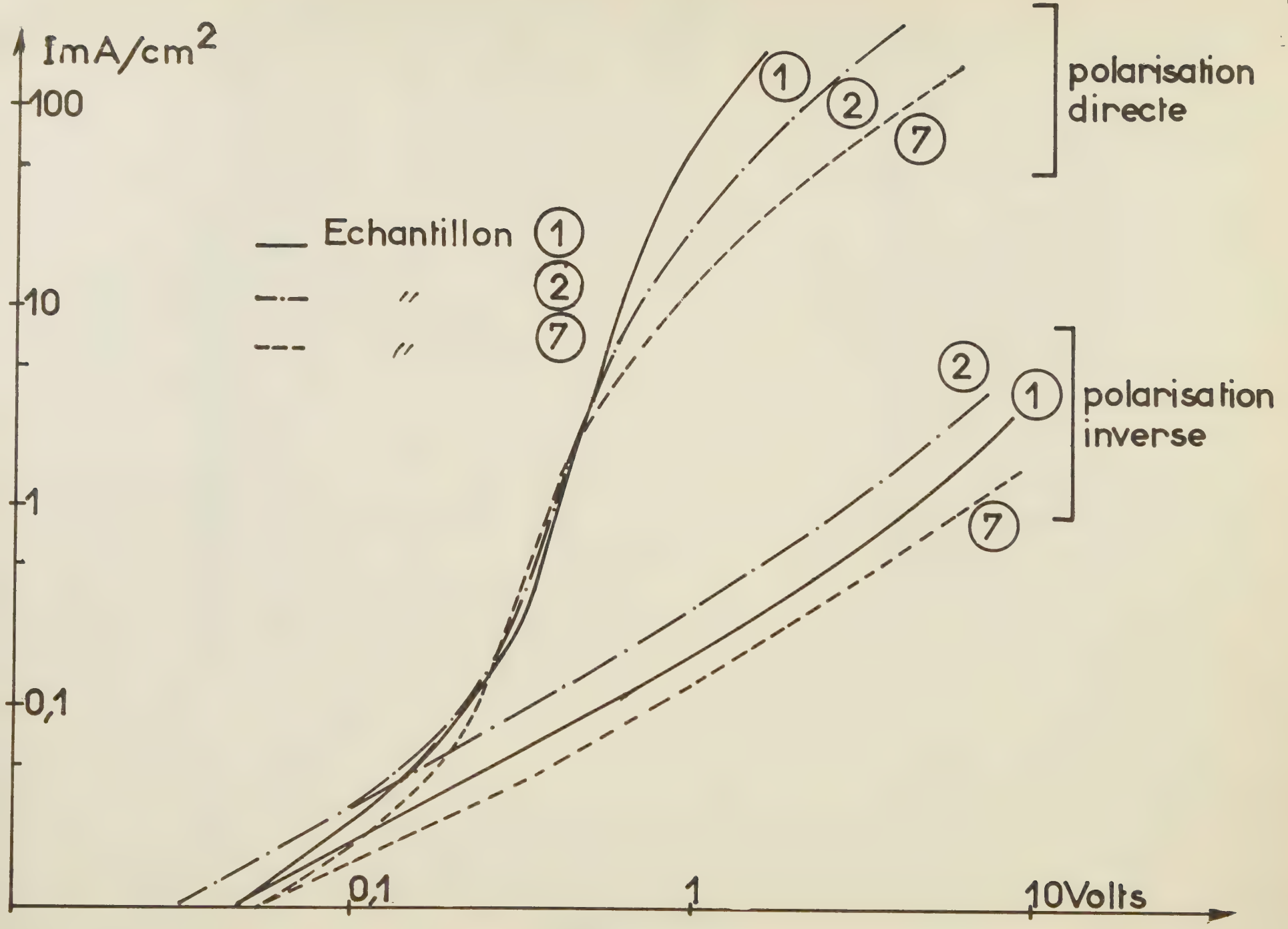

ImA/cm²
100
10
1
0,1
0,1
1
10Volts
Echantillon 1
" 2
" 7
1
2
7
polarisation directe
2
1
7
polarisation inverse

Figure 29

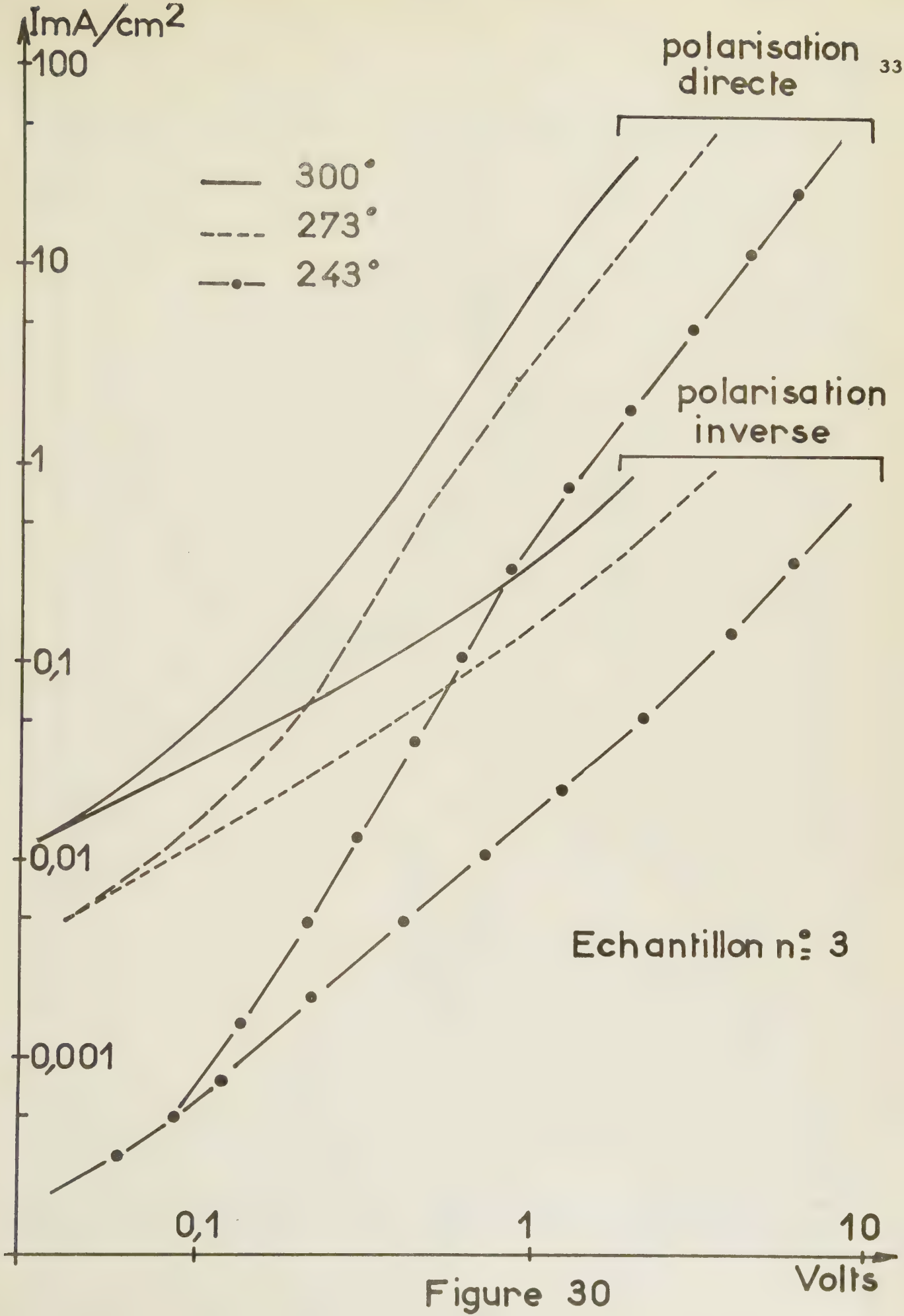

ImA/cm²
100
10
1
0,1
0,01
0,001
0,1
1
10
Volts
300°
273°
243°
polarisation directe
polarisation inverse
Echantillon n°: 3

Figure 30

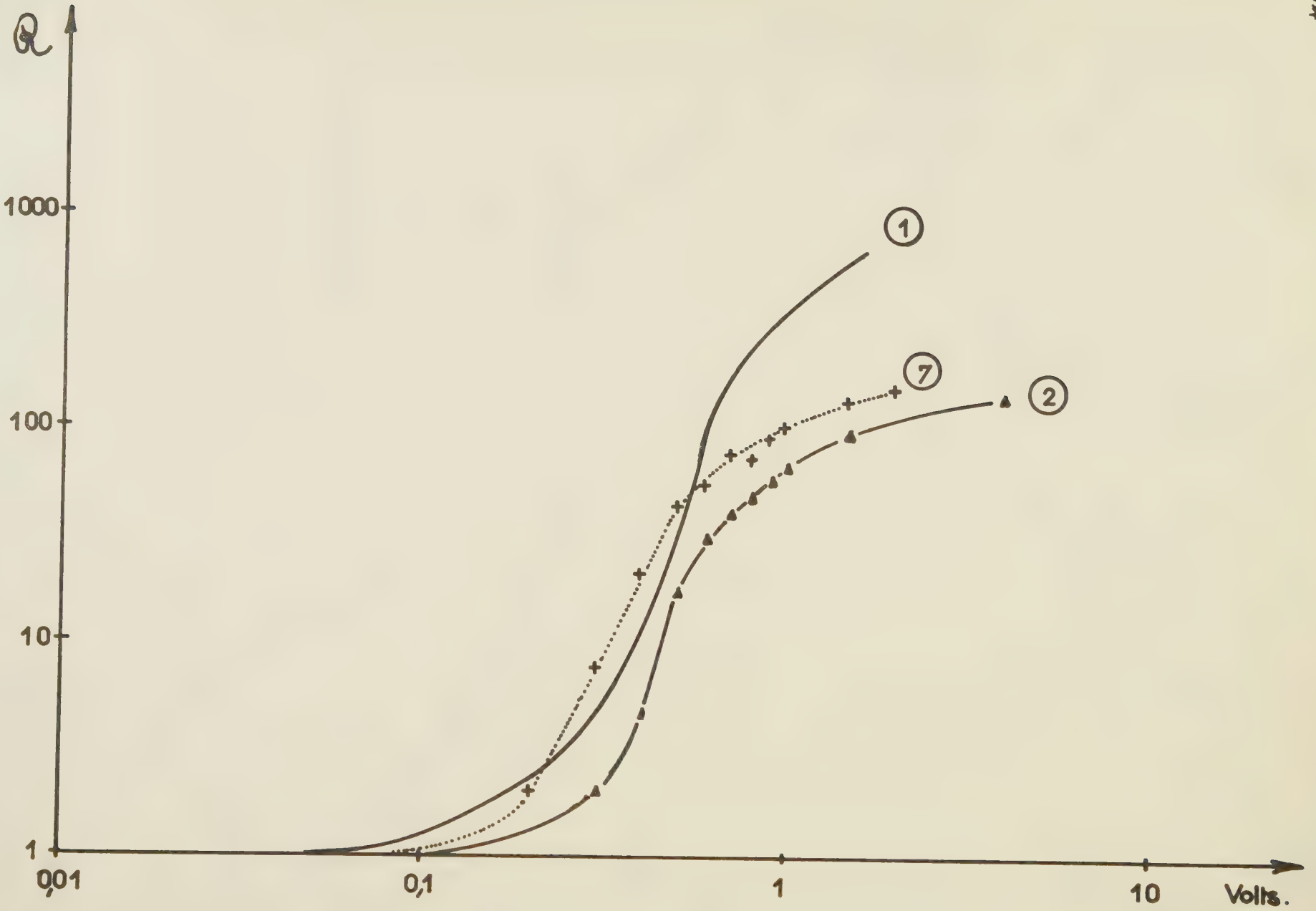


Figure 31

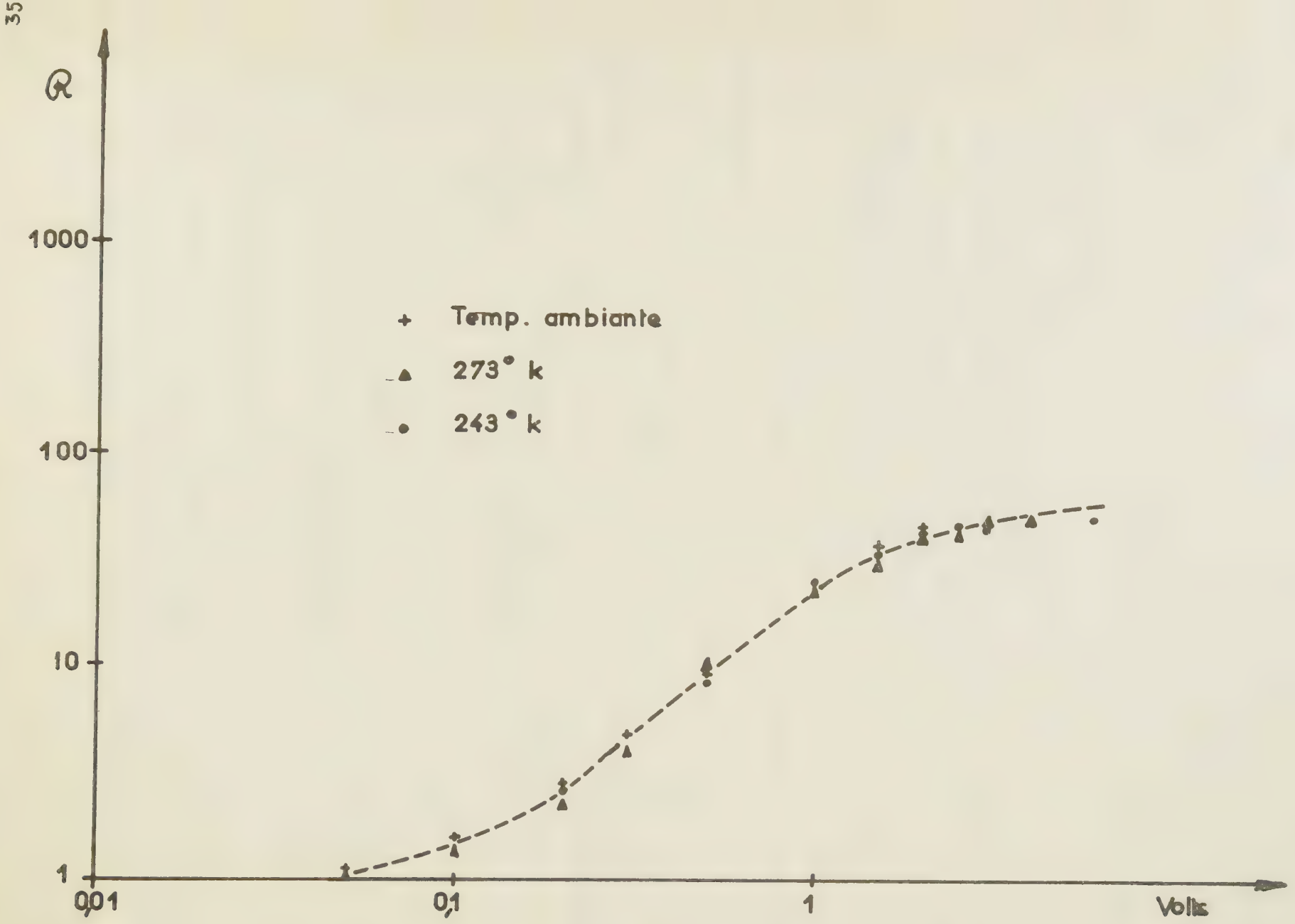


Figure 32

B - ETUDE DE L'EFFET PHOTOVOLTAIQUE

Ces mesures ont été faites sur les échantillons 8, 7 et 2 dans le but d'obtenir quelques informations sur la structure de bande du Cu_2O.

1 - Description de l'appareillage

L'appareillage qui a servi à cette étude comporte un monochromateur et un porte échantillon.

Le monochromateur - J'ai utilisé un spectrophotomètre Perkin-Elmer, modèle 13 U ; cet appareil est équipé d'une source lumineuse du type Nernst dont le spectre d'émission s'étend du violet à l'infra-rouge lointain. Pour ces mesures il m'a fallu employer un prisme en silice fondue, seul prisme pour lequel l'appareil était équipé d'un programme de largeur de fente assurant une intensité lumineuse constante. Cette circonstance a limité mon étude à une gamme de longueurs d'onde allant de 0,2 μ à 2 μ .

J'ai placé le support échantillon sur la platine du microscope du spectrophotomètre, échantillon sur lequel la lumière était focalisée au moyen du condenseur (voir figure 33).

Le porte échantillon - Pour éviter l'émission photoélectrique au contact électrode d'argent-Cu_2O, j'ai adopté une forme annulaire pour l'électrode d'argent vaporisée sur le Cu_2O (figure 34). L'échantillon est placé dans un support qui permet, comme dans l'étude du pouvoir redresseur, de prendre des contacts sur les deux électrodes. Un écran sert à maintenir dans l'obscurité l'électrode d'argent alors que l'on éclaire la partie centrale de l'échantillon (figure 35).

2 - Résultats expérimentaux -

J'ai donc étudié la répartition spectrale de l'effet photovoltaïque dans la gamme des longueurs d'onde comprises entre 0,2 et 2 μ . Cette mesure s'effectue simplement en déterminant, avec un voltmètre à haute impédance d'entrée, la tension photovoltaïque qui apparaît aux bornes des contacts redresseurs pour différentes valeurs de la longueur d'onde de la radiation

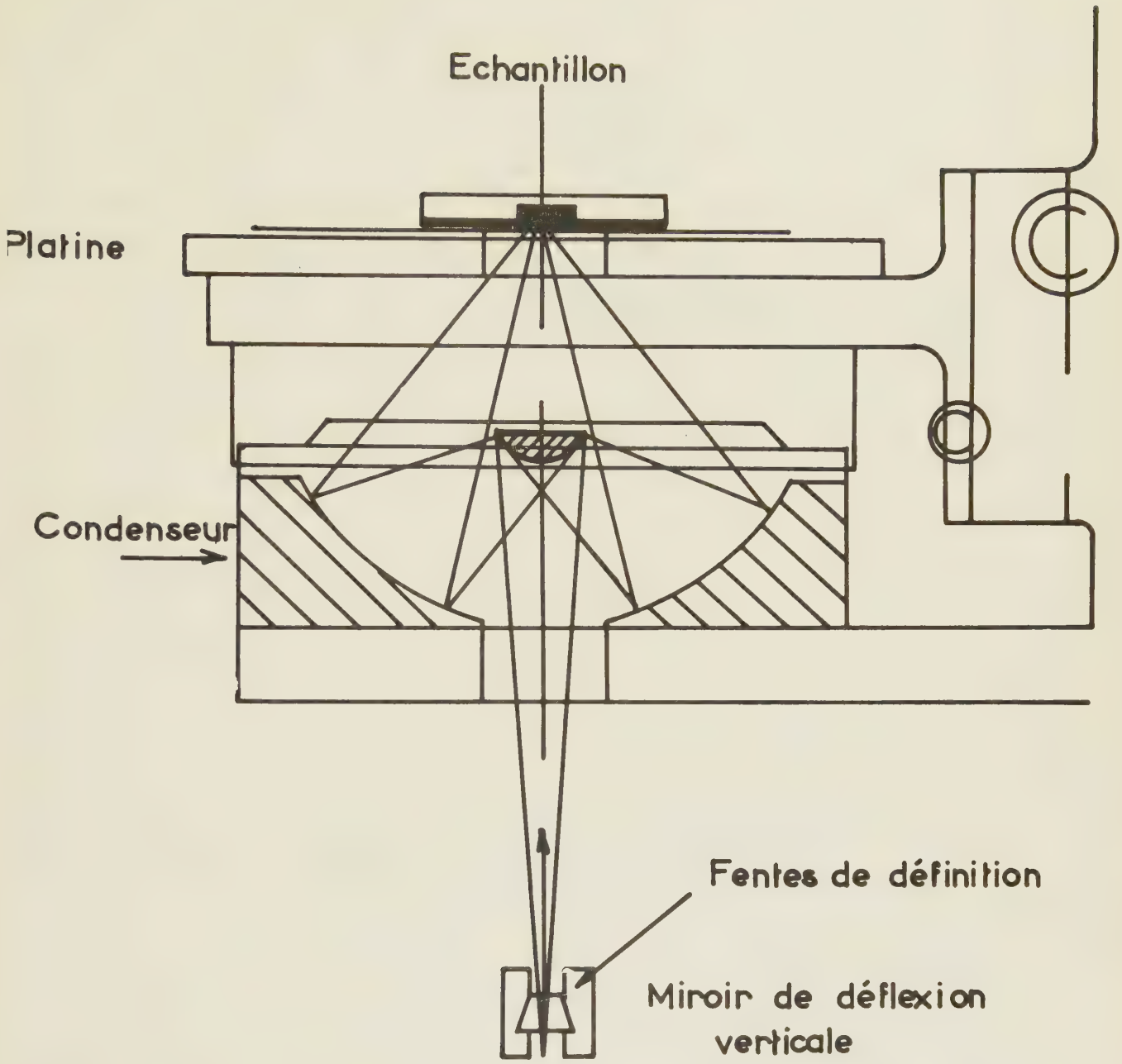
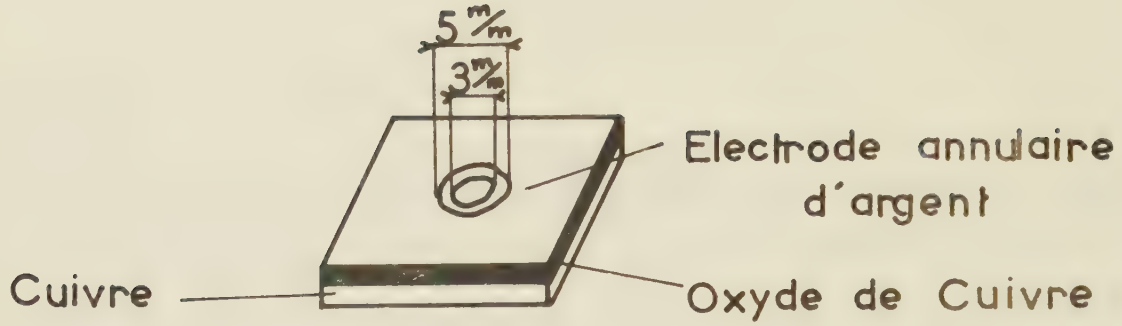
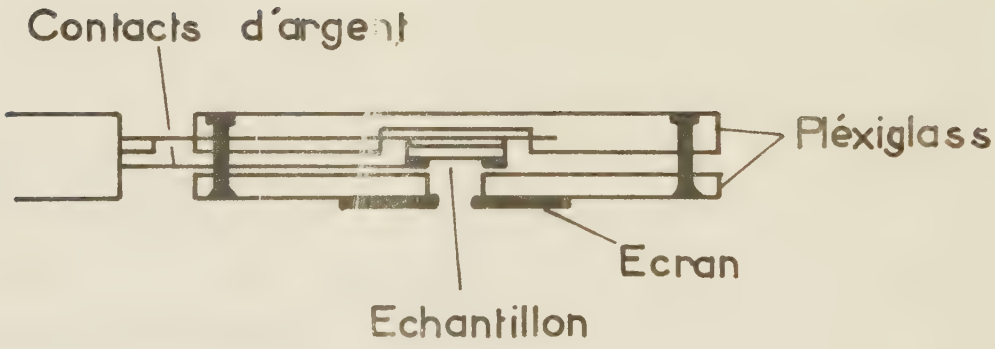

Echantillon
Platine
Condenseur
Fentes de définition
Miroir de déflexion
verticale

Figure 33



— ECHANTILLON —

Figure 34



— PORTE ECHANTILLON —

Figure 35

incidente. Les résultats obtenus sur 3 échantillons sont rassemblés sur la figure 36. Nous pouvons constater qu'ils sont concordants quant à la position des maxima. Ceux-ci sont au nombre de deux, le plus important A apparaît pour $\lambda = 0,61\ \mu$, l'autre B pour $0,85\ \mu$.

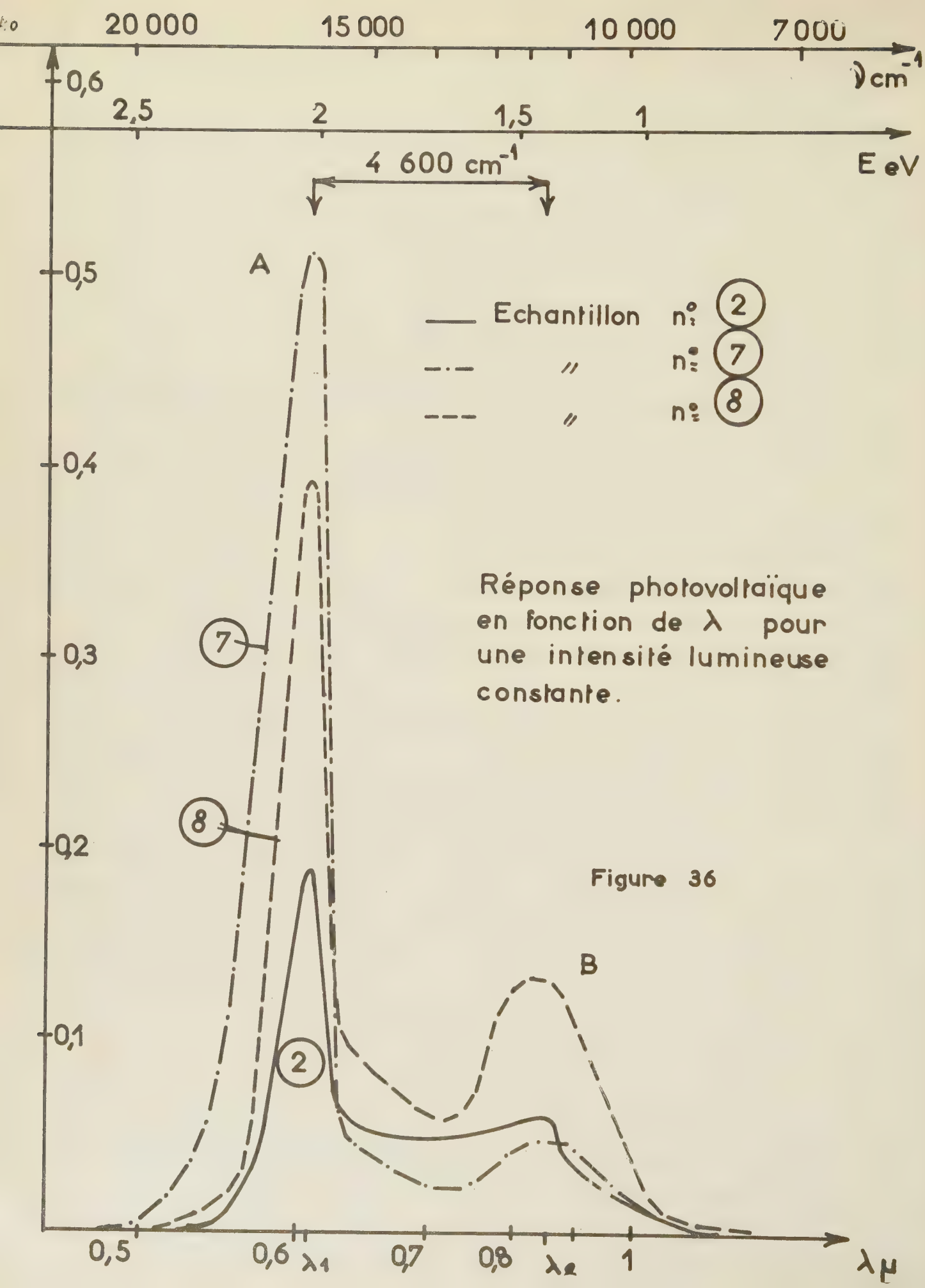
VII - INTERPRETATION DES RESULTATS

Les différentes théories qui permettent de prévoir le comportement d'un contact métal-semiconducteur sont basées sur les idées suivantes :

- Tout d'abord, en ce qui concerne la forme de la barrière de potentiel de contact entre le métal et le semiconducteur, en présence ou non du champ électrique, on a le choix entre deux modèles simples : soit considérer une répartition uniforme d'impuretés dans tout le semiconducteur, ce qui conduit à une barrière idéale de Schottky (48), soit considérer qu'au voisinage du métal la concentration d'impuretés passe brusquement d'une valeur faible à une valeur plus élevée en s'éloignant du métal, ce qui conduit à une barrière idéale de Mott (43). De plus, on peut amener une petite correction à ces modèles de barrière en tenant compte soit de l'effet tunnel, soit de l'effet de force image (52) (53).

- Ceci étant, deux théories ont été avancées pour en déduire le courant I en fonction du potentiel V appliqué aux bornes du contact : la théorie de la diode et celle de la diffusion. Dans la première, le porteur de charge franchit la barrière par effet thermoélectronique, sans qu'il soit tenu compte des chocs avec le réseau, alors que dans la seconde, le courant est principalement de diffusion (4)(5)(15)(58).

- Une étude comparative a été faite par P.T. LANDSBERG (37) sur des contacts redresseurs d'oxyde de cuivre, de sélénium et de germanium ; il en ressort qu'il est assez difficile de donner la préférence à une théorie plutôt qu'à l'autre.



Réponse photovoltaïque en fonction de λ pour une intensité lumineuse constante.

Figure 36

J'ai donc décidé d'utiliser le schéma de barrière de Schottky et la théorie de la diode.

Sur la figure 37, je donne le schéma de la barrière de potentiel de contact, en l'absence de potentiel appliqué, entre le cuivre et l'oxyde considéré comme un semiconducteur de type p. On désigne par E_F l'énergie relative au niveau de Fermi, V_D la hauteur de la barrière de potentiel vue du côté du semiconducteur, E_v l'énergie correspondant au haut de la bande de valence. Si V est le potentiel extérieur appliqué, la valeur de la densité de courant I, dans le cadre de la théorie de la diode et en utilisant une barrière de Schottky corrigée par l'effet de force image est :

$$I = J_s e^{\frac{\alpha q (V_D - V)^{1/4}}{kT}} \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) \qquad (1)$$

avec

$$J_s = p q \left(\frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} e^{-\frac{qV_D}{kT}} \qquad (2)$$

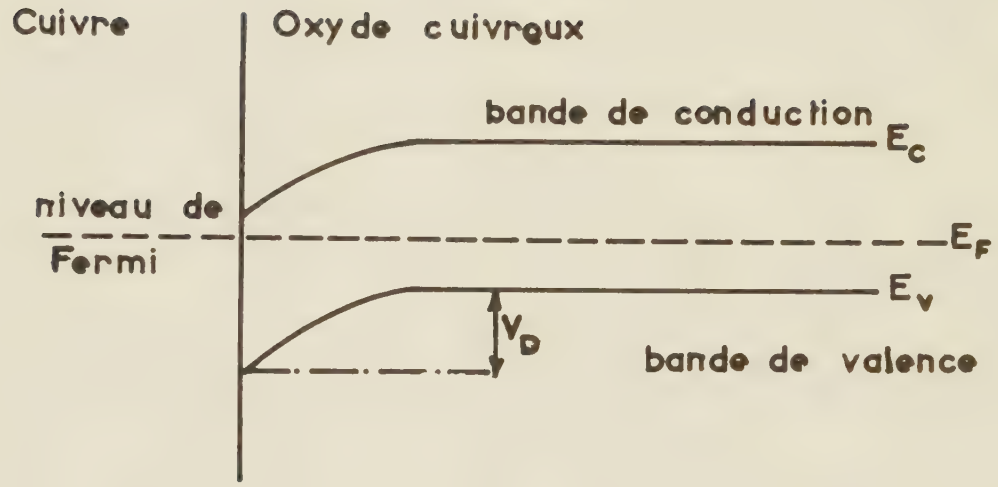
$$\alpha = \left[\frac{q^3 N}{128 \varepsilon^3 \pi^2} \right]^{1/4}$$

J_s représente la densité de courant de trous qui franchit la barrière dans le sens métal-semiconducteur, p est la densité, dans le Cu_2O, des trous libres de masse effective m^* (onprendra dans les calculs $m^* = m$), $\varepsilon = 10\,\varepsilon_0$ la constante diélectrique du Cu_2O et N la densité, dans la barrière, des centres chargés négativement jouant le rôle d'accepteurs ionisés.

A - EXPLOITATION DES CARACTERISTIQUES COURANT-TENSION

Dans le but de déterminer les constantes N, V_D, p et $E_F - E_v$, je vais comparer l'expression théorique de la densité de courant (1) aux résultats expérimentaux. Pour ce faire, je distinguerai le cas des fortes tensions de polarisation inverse et celui des très faibles tensions de polarisation.

Pour ces deux domaines, la quasi totalité de la résistance est localisée dans



Barriere de potentiel du contact $Cu - Cu_2O$

Figure 37

le contact et tout se passe comme si la tension appliquée à l'échantillon l'était directement aux bornes de la barrière de contact.

1 - Forte tension inverse -

On a donc $V < 0$, avec $|V| \gg V_D$ et $|V| \gg \frac{kT}{q}$. Par conséquent, la relation (1) devient :

$$-I = J_s e^{\frac{\alpha q (V_0 - V)^{1/4}}{kT}} \simeq J_s e^{\frac{\alpha q (-V)^{1/4}}{kT}} \qquad (3)$$

D'où l'on tire :

$$\log(-I) = \log J_s + \frac{\alpha q (-V)^{1/4}}{kT} \qquad (4)$$

Pour déterminer α et J_s, il faut comparer cette expression avec les caractéristiques expérimentales correspondant aux tensions inverses élevées. J'opère de la manière suivante :

- Je trace le réseau des fonctions $\frac{\alpha q (-V)^{1/4}}{kT}$ en fonction de V pour différentes valeurs de $\frac{\alpha q}{kT}$, c'est à dire pour différentes valeurs de N à température donnée.

- Je cherche à faire coïncider la courbe expérimentale $\log I = f(V)$ avec une des courbes de l'abaque précédent.

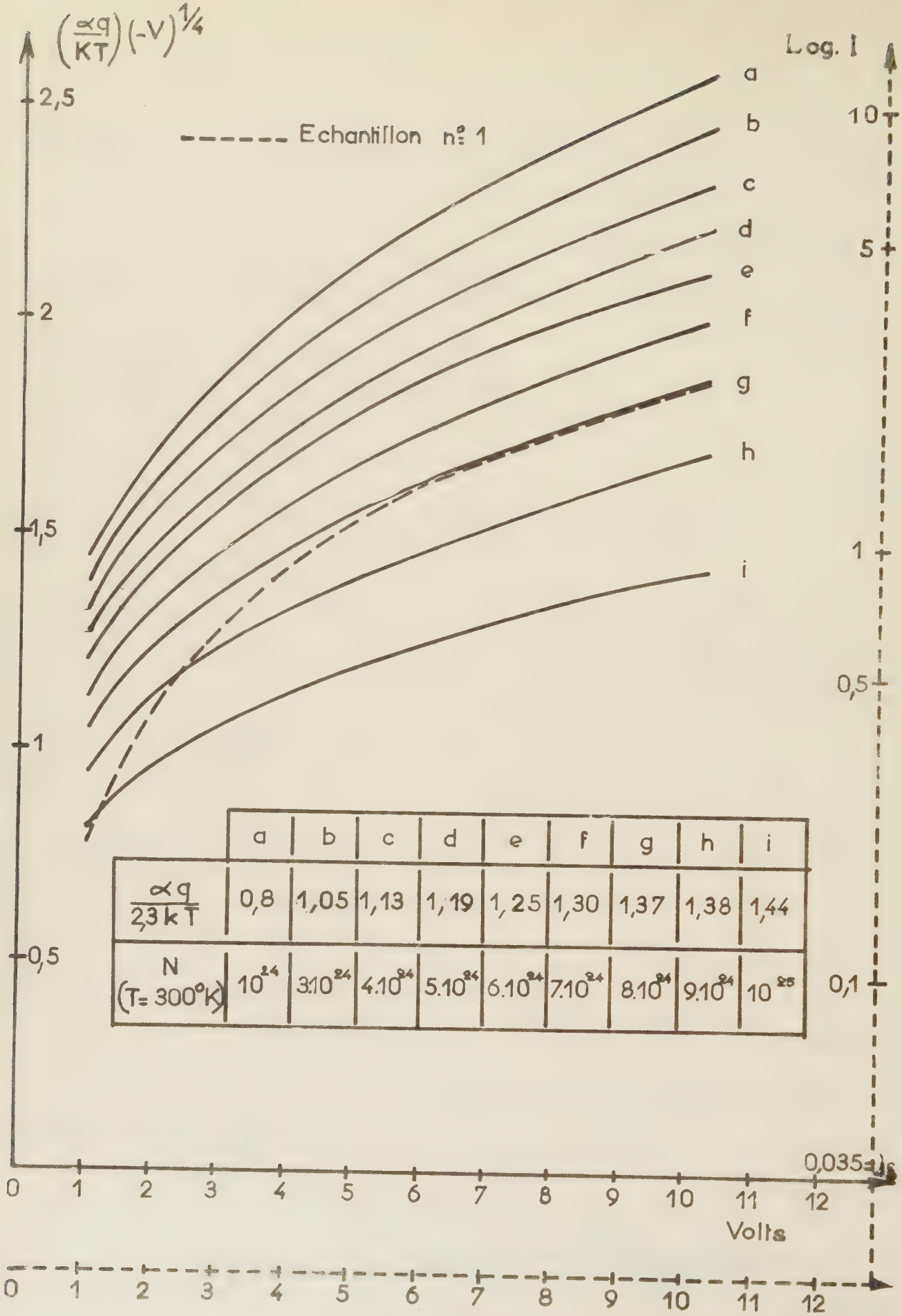
- De cette coïncidence je déduis α, c'est à dire N, et $\log J_s$

Sur la figure 38, je donne cet abaque sur lequel j'ai représenté la caractéristique expérimentale de l'échantillon n° 1.

2 - Faibles tensions directe et inverse -

Je me place ici dans le domaine où $|V| \ll \frac{kT}{q}$, donc $|V| \ll V_D$. On déduit dans ce cas que :

$$\frac{\alpha q (V_0 - V)^{1/4}}{kT} \simeq \frac{\alpha q (V_0)^{1/4}}{kT} \left(1 - \frac{V}{4V_0}\right)$$



	a	b	c	d	e	f	g	h	i
$\frac{\alpha q}{2,3\,kT}$	0,8	1,05	1,13	1,19	1,25	1,30	1,37	1,38	1,44
N ($T = 300°K$)	10^{24}	3.10^{24}	4.10^{24}	5.10^{24}	6.10^{24}	7.10^{24}	8.10^{24}	9.10^{24}	10^{25}

Figure 38

et par conséquent, la relation (4) s'écrit :

$$I = J_s e^{\frac{\alpha q (V_D)^{1/4}}{kT}} \left(1 - \frac{V}{4V_D}\right) \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1\right) \qquad (5)$$

Si l'on pose :

$$B = J_s e^{\frac{\alpha q V_D^{1/4}}{kT}}$$

$$1 - \beta = \frac{\alpha}{4 V_D^{3/4}}$$

On a : $$I = B\left(e^{\frac{\beta q V}{kT}} - e^{-(1-\beta)\frac{qV}{kT}}\right) \qquad (6)$$

Pour les valeurs des α déduites précédemment, comprises entre $\alpha \simeq 45.10^{-3}$ pour $N \simeq 10^{24}/m^3$ et $\alpha \simeq 80.10^{-3}$ pour $N \simeq 10^{25}/m^3$ à la température ordinaire, on peut remarquer que $1-\beta$ sera de l'ordre de 10 % pour les valeurs correspondantes de V_D comprises entre 50 et 100 mV ; donc $1-\beta$ sera certainement inférieur à 10 % pour les valeurs de $V_D \gg 100$ mV.

Par suite, la relation (5) est approchée par :

$$I \simeq \frac{qV}{kT} B \qquad \text{pour} \qquad \frac{q|V|}{kT} \ll 1 \qquad (7)$$

Pour déterminer la constante B, j'ai donc identifié à $\frac{qB}{kT}$ la pente des caractéristiques expérimentales $I = f(V)$ pour les tensions $|V| \ll \frac{kT}{q}$. La figure 39 montre la détermination de B pour le contact n° 1.

Ayant déterminé pour chaque contact métal-semiconducteur les paramètres α, N, J_S et B, on déduit V_D, p et $E_F - E_V$ de la manière suivante :

<u>détermination de V_D</u> : de la relation (6) on a :

$$V_D = \left(\frac{kT}{q\alpha} \operatorname{Log} \frac{B}{J_s}\right)^4 \qquad (8)$$

<u>détermination de p</u> : de la relation (2), on déduit :

$$p = \frac{J_s}{q} \left(\frac{2\pi m^*}{kT}\right)^{1/2} e^{qV_D/kT} \qquad (9)$$

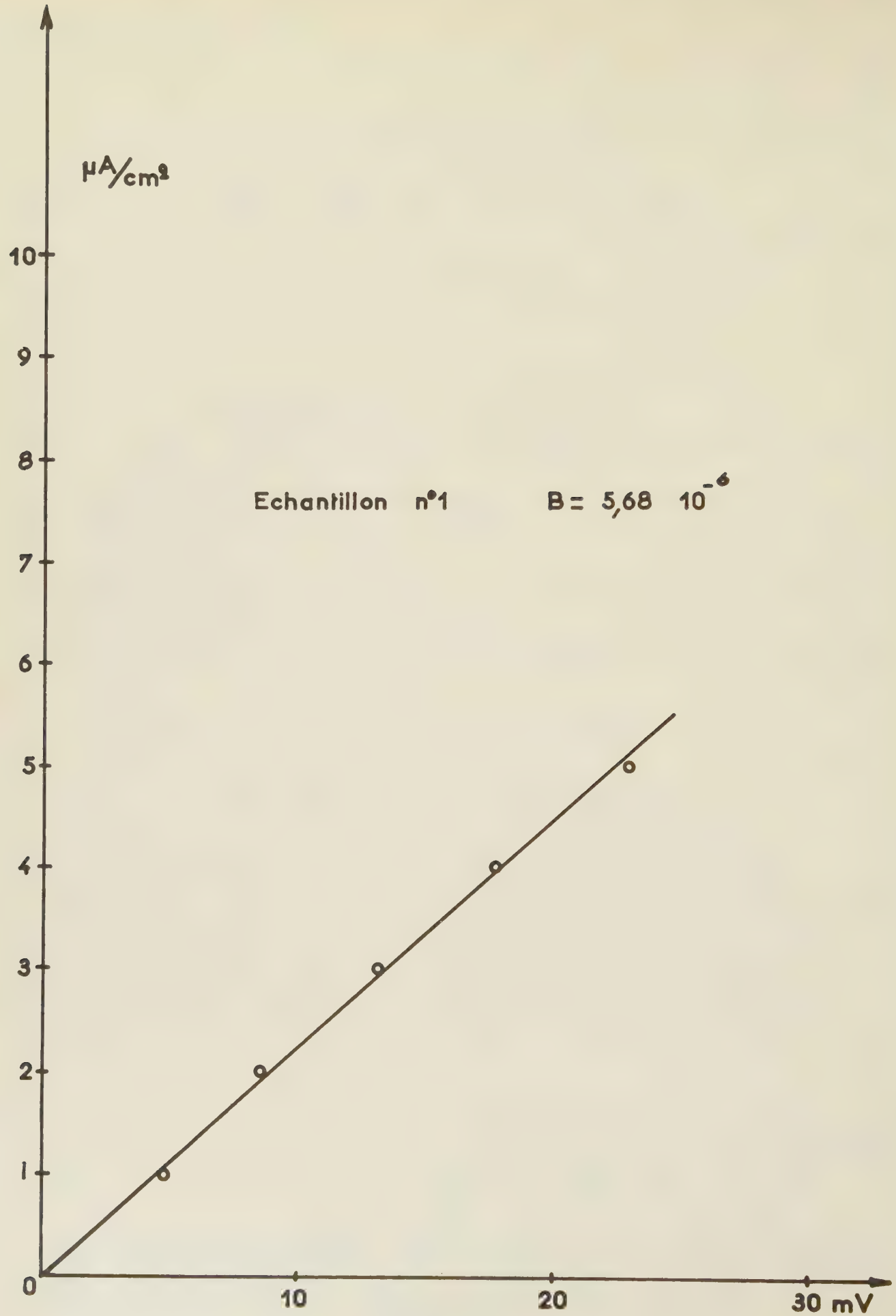


Figure 39

on prend m^* égal à la masse de l'électron.

détermination de $E_F - E_V$: En supposant le semiconducteur non dégénéré, et en posant

$$N_v = 2 \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3}$$

on obtient :

$$p = N_v \, e^{-\frac{E_F - E_V}{kT}}$$

On aura donc $E_F - E_V$ par :

$$E_F - E_V = kT \cdot \text{Log} \frac{N_v}{p} \qquad (10)$$

Remarque : Pour une erreur de 10 % dans la détermination de α, l'erreur correspondante sur J_s est du même ordre, mais celle sur V_D est de l'ordre de 100 % ; ceci m'a conduite à adopter pour V_D la valeur moyenne de tous les V_D déduits graphiquement, soit V_D = 200 mV. Cette valeur est contenue dans la plage d'erreur sur V_D relative à chaque échantillon et est, d'autre part, en bon accord avec les résultats de ROSE et SPENKE (46).

Sur la figure 40, je donne donc, pour V_D = 200 mV, les valeurs ainsi déterminées de N, p et $E_F - E_V$.

3 - Forte tension directe -

Pour tenter de voir si nos résultats sont en accord avec ce que l'on connaît (56)(18)(2)(20)(50) de la variation de la mobilité des trous dans le Cu_2O en fonction de la température, j'utilise les caractéristiques directes pour les tensions bien supérieures à V_D = 200 mV, où la résistance qui entre en jeu n'est que celle du Cu_2O massif. Je compare, à deux températures différentes, les résistances et les nombres de porteurs et j'en déduis le rapport théorique des mobilités. Par exemple, de l'examen de la figure 30 et de la figure 40, j'ai pour l'échantillon n°3 et pour V = 1 volt

en direct :

$$\frac{R_{300}}{R_{243}} \simeq \frac{1}{16} \qquad \frac{\rho_{300}}{\rho_{243}} \simeq 9,3$$

et par conséquent :

$$\frac{\mu_{300}}{\mu_{243}} = 1,7$$

Ce rapport des mobilités est en bon accord avec les résultats expérimentaux relatifs à la variation de μ en fonction de T rassemblés par W.H. BRATTAIN (15) qui donne $\frac{\mu_{300}}{\mu_{243}} = 1,9$.

Echantillon	Température T° K	N/m^3	p/m^3	$(E_F - E_V)$ ev
1	300° K	3.10^{24}	18.10^{16}	0,470
2	300° K	$2,7.10^{24}$	30.10^{16}	0,460
3	300° K	5.10^{24}	28.10^{16}	0,470
	273° K	$5,16.10^{24}$	21.10^{16}	0,433
	268° K	$5,12.10^{24}$	14.10^{16}	0,435
	243° K	$4,35.10^{24}$	3.10^{16}	0,423
4	300° K	4.10^{24}	$23,7.10^{16}$	0,475
5	300° K	4.10^{24}	29.10^{16}	0,460
	273° K	$4,8.10^{24}$	21.10^{16}	0,433
	258° K	5.10^{24}	10.10^{16}	0,420
6	300° K	4.10^{24}	29.10^{16}	0,457
7	300° K	3.10^{24}	15.10^{16}	0, 473
	273° K	$3,1.10^{24}$	8.10^{16}	0,450
	253° K	$3,6.10^{24}$	4.10^{16}	0,430
8	300° K	$2,7.10^{24}$	30.10^{16}	0,460

Figure 40

B - EXPLOITATION DES MESURES D'EFFET PHOTOVOLTAIQUE

De nombreux auteurs (6)(7)(22)(30) ont déterminé, tant par étude de la variation de la conductivité en fonction de la température que par des méthodes optiques, la largeur de la bande interdite du Cu_2O ainsi que la position des niveaux dans la bande interdite. La largeur de la bande interdite est en moyenne de 2 eV, et deux niveaux ont été mis en évidence, l'un E_1 situé approximativement à 0,6 eV du haut de la bande de valence, l'autre E_2 à 0,3 eV.

Les deux pics mis en évidence par mesure de l'effet photovoltaïque correspondent à des énergies pour le pic A de 2,03 eV et pour le pic B de 1,46 eV.

Manifestement la première valeur 2,03 eV, correspond à la largeur de la bande interdite, c'est à dire que, pour cette valeur de l'énergie, l'effet photovoltaïque se traduit par une forte génération de paires électrons-trous par transition d'électrons de la bande de valence dans la bande de conduction.

La deuxième valeur, 1,46 eV, correspond sans doute à la transition, vers la bande de conduction, d'électrons situés sur le niveau E_1 qui se trouve donc à 2,03 - 1,46 = 0,57 eV au dessus du haut de la bande de valence.

L'absence d'effet photovoltaïque dû à des transitions d'électrons du niveau E_2 vers la bande de conduction n'est pas probante, car, correspondant à 2,03 - 0,3 $\simeq$ 1,70 eV, cet effet pourrait être masqué par les queues des pics A et B. Sans prétendre affirmer l'existence de telles transitions, on pourrait cependant faire apparaître un pic de tension photovoltaïque en supposant, comme je le fais sur la figure 41, que les pics A et B sont symétriques. Une telle construction réalisée sur les trois courbes données dans la figure 36 conduit à une valeur de l'ordre de 1,70 eV.

Quant aux transitions entre la bande de valence et les niveaux E_1 et E_2, elles mettent en jeu des énergies de l'ordre de 0,6 et 0,3 eV ce qui

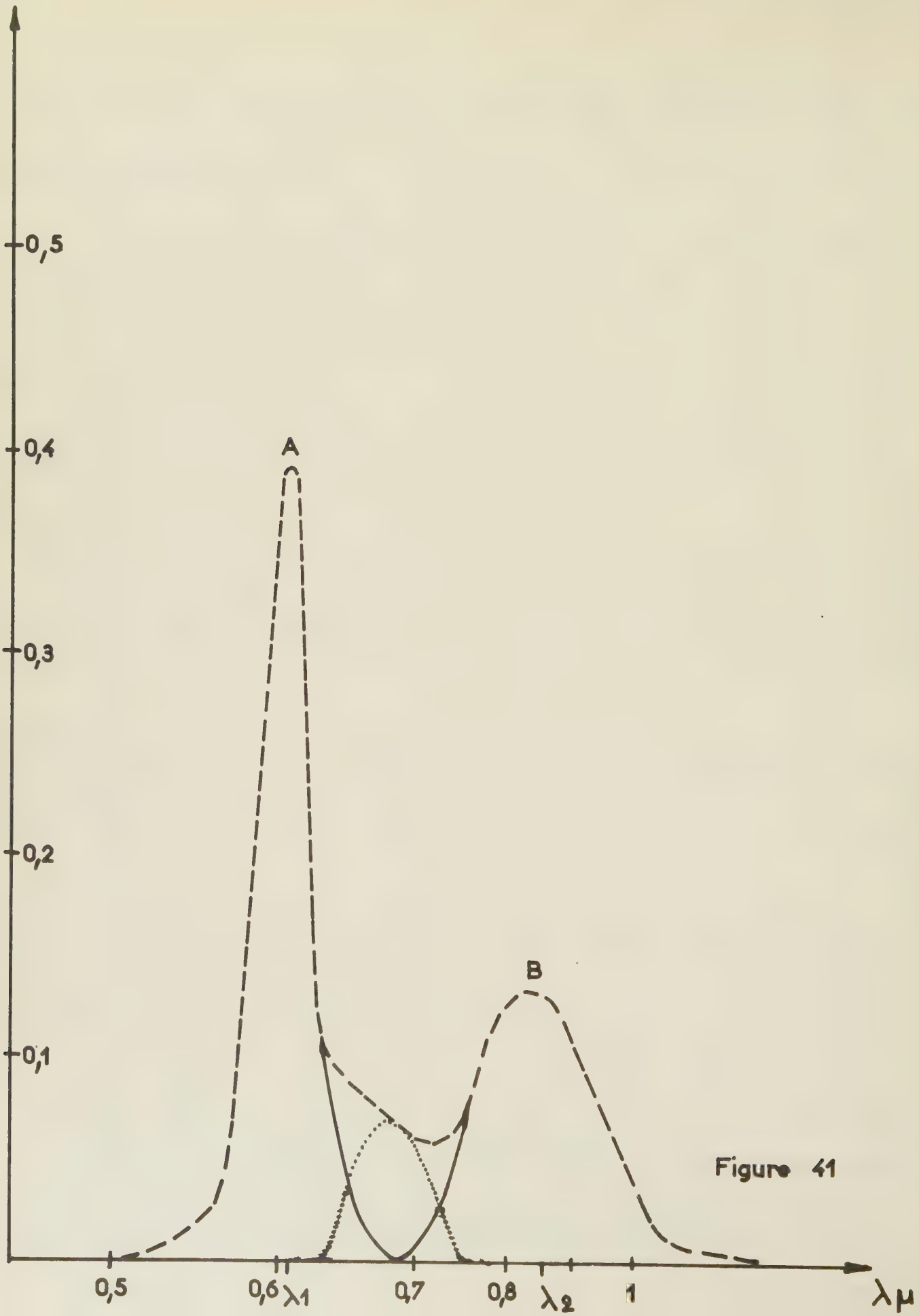


Figure 41

correspond à $\lambda = 2,1\ \mu$ et $4,1\ \mu$; la deuxième valeur est bien en dehors de notre intervalle de mesure, la première n'a pas été mise en évidence.

J'adopterai donc ici le modèle de bande schématisé sur la figure 42.

VIII - MECANISME D'OXYDATION ET DE FORMATION DU CONTACT Cu-Cu_2O

WAGNER (57) a proposé un modèle pour expliquer le comportement électrique du Cu_2O ; ce modèle fait intervenir les défauts de Schottky. Je développe ici le mécanisme d'oxydation généralement adopté (59)(31)(42)(51)(49)(15).

1 - Formation de Cu_2O

Au début de l'oxydation, les molécules d'oxygène réagissent avec les atomes superficiels de cuivre de la façon suivante :

$$4\ Cu \longrightarrow 4\ Cu^{+} + 4\ e$$

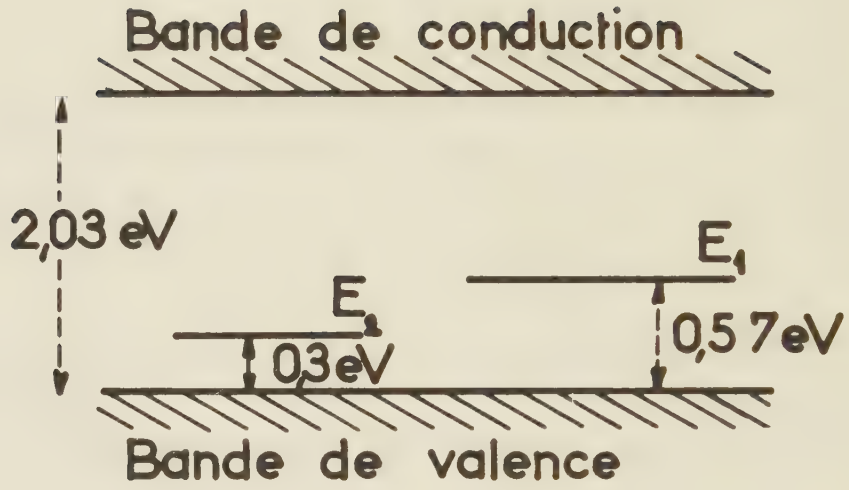
$$O^2 + 4\ e \longrightarrow 2\ O^{--}$$

$$4\ Cu + O^2 \longrightarrow 4\ Cu^{+} + 2\ O^{--}$$

Des liens ioniques ou partiellement ioniques s'établissent entre le cuivre et l'oxygène pour constituer le réseau du Cu_2O que j'ai schématisé sur la figure 43 a.

Les écarts aux proportions stoechiométriques se traduisent par des lacunes apparaissant aussi bien dans le sous-réseau des ions oxygène que dans celui des ions cuivre . Examinons le mécanisme de formation de ces deux types de défauts :

lacunes dans le sous-réseau de Cu^{+} : les atomes de cuivre et d'oxygène diffusant à travers le Cu_2O au cours de la croissance de ce dernier,



Modèle de bandes du Cu_2O

Figure 42

un atome d'oxygène adsorbé peut ne pas trouver dans son voisinage d'atome de cuivre et s'ionisera donc au dépens d'ions Cu^{+} qui participent déjà à des liaisons :

$$Cu + Cu^{+} \longrightarrow Cu^{++} + Cu^{+} + 2\,e$$

$$O + 2\,e \longrightarrow O^{--}$$

$$Cu + Cu^{+} + O \longrightarrow Cu^{+} + Cu^{++} + O^{--}$$

Ainsi se forment des lacunes dans le sous-réseau d'ions Cu^{+} (voir figure 43 b).

lacunes dans le sous-réseau de O^{--} : de la même façon, deux atomes de cuivre peuvent s'ioniser en cédant chacun un électron à un atome d'oxygène qui participe déjà à d'autresliaisons, soit :

$$2\,Cu \longrightarrow 2\,Cu^{+} + 2\,e$$

$$2\,O^{--} + 2\,e \longrightarrow 2\,O^{---}$$

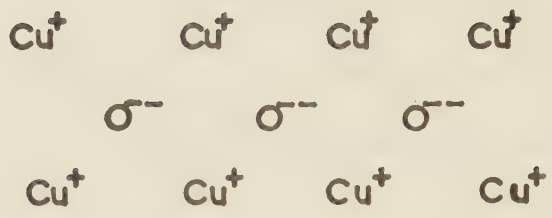
$$2\,Cu + 2\,O^{--} \longrightarrow 2\,Cu^{+} + 2\,O^{---}$$

Ainsi sont créées des lacunes dans le sous-réseau d'ions O^{--} (voir figure 43 c).

En fait, les charges positives supplémentaires portées par les ions Cu^{+} ⊕ ne sont pas localisées sur un ion de cuivre déterminé mais peuvent se mouvoir dans le cristal (trous libres) ou se fixer sur les lacunes qui les sollicitent.

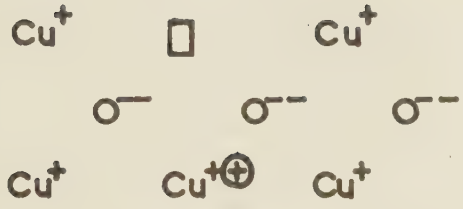
Identiquement, les charges négatives supplémentaires des ions O^{--} ○ seront soit libres (électrons libres) soit localisées sur des lacunes.

Les lacunes d'ions Cu^{+}, que je noterai $\boxed{Cu^{+}}$ se comportent électrostatiquement soit comme des charges négatives $\boxed{Cu^{+}}^{-}$ soit, par capture d'un trou de la bande de valence ou cession d'un électron à la bande de conduction, comme des lacunes neutres $\boxed{Cu^{+}}^{0}$.



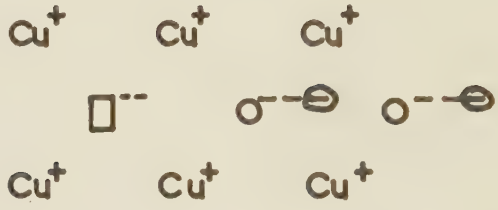
réseau de Cu_2O : liens ioniques

(a)



formation de lacunes dans le sous-réseau d'ions Cuivre

(b)



formation de lacunes dans le sous-réseau d'ions Oxygène

(c)

Figure 43

Les lacunes d'ions O^{--}, notées $\boxed{0^{--}}$, se comportent soit comme une double charge positive $\boxed{0^{--}}^{++}$, soit par capture d'un électron, comme une simple charge positive $\boxed{0^{--}}^{+}$, soit enfin, par capture d'un autre électron, comme des lacunes neutres $\boxed{0^{--}}^{0}$. Bien entendu $\boxed{0^{--}}^{0}$ peut devenir $\boxed{0^{--}}^{+}$ ou $\boxed{0^{--}}^{++}$ par capture d'un ou deux trous libres.

J.BLOEM (6) a montré que le niveau E_1 s'identifiait avec celui des centres $\boxed{Cu^{+}}^{-}$ et que le niveau E_2 correspondait à celui des centres $\boxed{0^{--}}^{+}$. Il est de plus normal de supposer que le niveau E_3 des centres $\boxed{0^{--}}^{++}$ est très rapproché du haut de la bande de valence c'est à dire que, dans la mesure où le niveau de Fermi est bien supérieur, les centres sont totalement occupés par des électrons et par conséquent ne jouent aucun rôle.

2 - Evaluation de la densité des lacunes -

Soient f_1, la fonction de Fermi donnant le peuplement en électrons du niveau E_1, f_2 et f_3 la même fonction pour le niveau E_2 et E_3, (figure 44).

α - Dans la région du Cu_2O où il y a neutralité électrique, c'est à dire en dehors de la barrière de contact, on peut écrire :

$$n + \boxed{Cu^{+}}^{-} = p + \boxed{0^{--}}^{+} + 2\boxed{0^{--}}^{++} \qquad (11)$$

Je désigne ici par $\boxed{Cu^{+}}$ et $\boxed{0^{--}}$ les concentrations des lacunes de cuivre et d'oxygène et par $\boxed{Cu^{+}}^{-}$, $\boxed{0^{--}}^{+}$, $\boxed{0^{--}}^{++}$, celles des lacunes de cuivre dans l'état de charge - e, et d'oxygène dans l'état de charge + e et + 2 e. La relation (11) devient :

$$n + \boxed{Cu^{+}}\ f_1 = p + \boxed{0^{--}}\left(1 - f_2\right) + 2\ \boxed{0^{--}}\left(1 - f_3\right) \qquad (12)$$

La relation :

$$np = n_i^2 = 4\left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2}\right)^3 e^{-\frac{E_c - E_v}{kT}}$$

permet de voir que, pour $E_C - E_V \simeq 2$ eV et pour la gamme de température dans laquelle j'ai travaillé ($240° < T < 300°$ K), np est de l'ordre de 10^{16}.

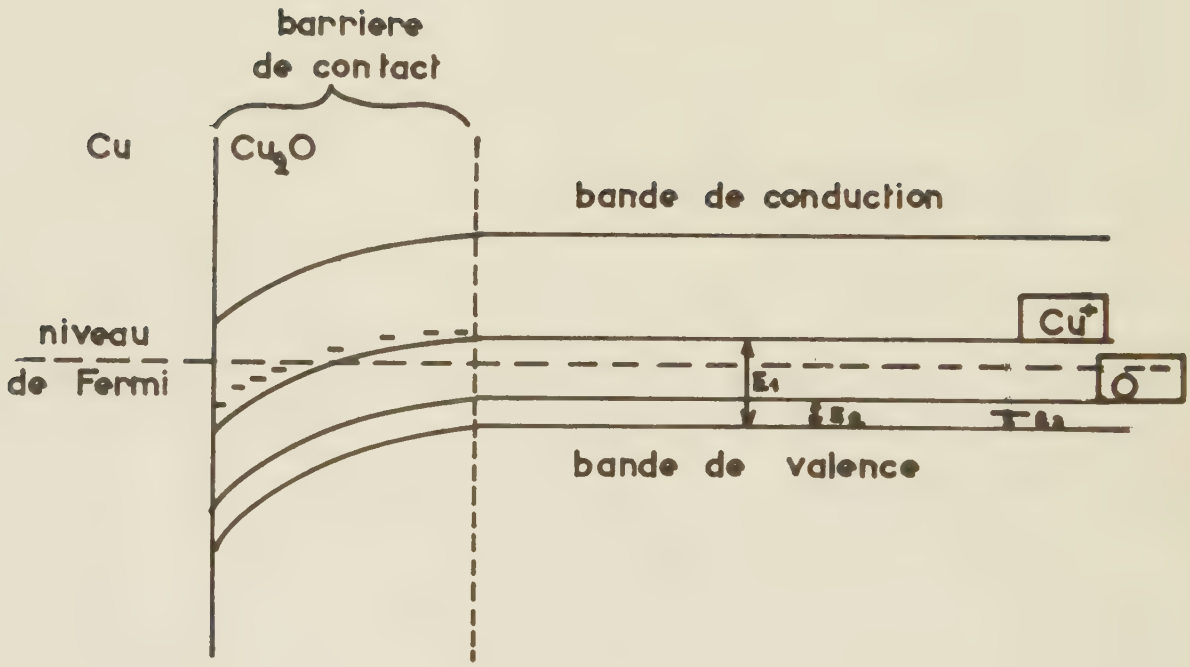

barriere
de contact
Cu
Cu_2O
bande de conduction
niveau
de Fermi
Cu^+
O^-
E_1
bande de valence

Figure 44

Or, dans la figure 40, on remarque que p varie de 10^{16} à 10^{17}, c'est à dire que, dans tous les cas étudiés, n est négligeable devant p. On a donc la relation suivante :

$$\frac{[Cu^+]}{1+e^{\frac{E_1-E_F}{KT}}} = p + \frac{[O^{--}]}{1+e^{\frac{E_F-E_2}{KT}}} + 2\,\frac{[O^{--}]}{1+e^{\frac{E_F-E_3}{KT}}} \qquad (13)$$

β - Dans la barrière de potentiel du contact $Cu\text{-}Cu_2O$, il n'y a plus neutralité électrique. En supposant que la constante N déduite de l'expérience corresponde à une concentration de lacunes uniforme dans toute l'étendue de la barrière, on peut écrire au contact du métal :

$$N = \frac{[Cu^+]}{1+e^{\frac{E_1-qV_D-E_F}{KT}}} - \frac{[O^{--}]}{1+e^{\frac{E_F-E_2+qV_D}{KT}}} \qquad (14)$$

Les relations (13) et (14) me permettent de calculer $[Cu^+]$ et $[O^{--}]$, c'est à dire les concentrations des lacunes de cuivre et des lacunes d'oxygène, connaissant $E_1 - E_F$, $E_F - E_2$, V_D, N et $E_F - E_3$. En fait, des considérations d'ordres de grandeur, me conduisent à négliger p, le premier terme de la relation (13), et le dernier terme de la relation (14).

Je donne dans la figure 45, pour les divers contacts étudiés, les concentrations des lacunes de cuivre et d'oxygène estimées à l'aide de cette méthode.

Echantillon	T° K	N/m^3	$[Cu^+]/m^3$	$[O^{--}]/m^3$
1	300° K	3.10^{24}	3.10^{24}	2.10^{25}
2	300° K	$2,7.10^{24}$	$2,78.10^{24}$	$2,08.10^{25}$
3	300° K 273° K 268° K 243° K	5.10^{24} $5,16.10^{24}$ $5,12.10^{24}$ $4,35.10^{24}$	$5,1.10^{24}$ $5,40.10^{24}$ $5,4.10^{24}$ $5,5.10^{24}$	5.10^{25} $4,05.10^{24}$ $4,05.10^{24}$ 2.10^{24}
4	300° K	4.10^{24}	4.10^{24}	10^{25}
5	300° K 273° K 258° K	4.10^{24} $4,8.10^{24}$ 5.10^{24}	$4,3.10^{24}$ $4,35.10^{24}$ $4,45.10^{24}$	$3,26.10^{25}$ 3.10^{24} $1,75.10^{24}$
6	300° K	4.10^{24}	4.10^{24}	4.10^{25}
7	300° K 273° K 253° K	3.10^{24} $3,1.10^{24}$ $3,6.10^{24}$	$3,06.10^{24}$ $3,04.10^{24}$ 3.10^{24}	$3,06.10^{25}$ 9.10^{24} 1.10^{24}
8	300° K	$2,7.10^{24}$	$3,09.10^{24}$	$2,24.10^{25}$

Figure 45

CONCLUSION

1° - Après avoir indiqué les traitements que je fais subir aux monocristaux de cuivre avant oxydation et décrit le dispositif expérimental permettant l'oxydation, j'ai étudié en détail la germination de l'oxyde en fonction des conditions expérimentales, sur différentes faces orientées du cuivre. Ceci m'a conduite à choisir la face (111) pour réaliser des couches épitaxiques de Cu_2O. A ce propos, j'ai dû mettre au point un protocole expérimental consistant, après un dégazage, en une oxydation préliminaire à 500° C suivie d'une oxydation à 900° C. Les épaisseurs des couches superficielles de Cu_2O ainsi fabriquées sont comprises entre 5 et 40 µ pour des temps d'oxydation de 1 à 4 heures.

2° - J'ai réalisé un dispositif expérimental permettant l'étude des caractéristiques courant-tension et de l'effet photovoltaïque des contacts que j'ai fabriqués et donné les résultats de ces études.

Pour les interpréter, j'ai supposé que la zone de charge d'espace séparant le métal du semiconducteur était une barrière de Schottky et j'ai adopté la théorie de la diode. J'ai pu, dans le cadre de ces hypothèses, en déduire la densité N des charges localisées dans la barrière de l'ordre de 10^{24} m^{-3}, la densité p des trous dans la bande de valence de l'ordre de 10^{17} m^{-3}, la distance énergétique $E_F - E_V$ séparant le niveau de Fermi du haut de cette bande, ayant choisi pour V_D la valeur moyenne de 200 mV.

Les mesures d'effet photovoltaïque m'ont guidée dans le choix d'un modèle de bande : 2 eV pour la largeur de la bande interdite, et deux niveaux profonds dans cette bande, situés l'un à 0,3 eV, l'autre à 0,57 eV au dessus du haut de la bande de valence.

Finalement, j'ai pu envisager un mécanisme de formation du contact $Cu-Cu_2O$ conduisant à la création de lacunes dans le sous-réseau du cuivre et dans celui de l'oxygène et évaluer la densité de ces lacunes, de l'ordre de 10^{24} m^{-3} pour les lacunes de cuivre et 10^{25} m^{-3} pour celles de l'oxygène.

BIBLIOGRAPHIE

1 ALLEN J.A.
Trans. Faraday Soc., (1946), 48, 273

2 ANGELLO S.J.
Phys. Rev., (1942), 62, 371

3 BEILBY
Agrégation and Flow of Solids - London - (1921)

4 BETHE H.A.
Theory of the boundary layer of crystal rectifiers,
M.I.T., Radiation Laboratory (1942) Report n° 43/12

5 BILLIG E. - LANDSBERG P.T.
Proc. Phys. Soc., (1950), A/63, 101

6 BLOEM J.
Philips Res., (1958), Repts 13, 167 - 193

7 BLOEM J.- VAN DER HOUVEN VAN OORDT A.J.- KROGER F.
Physica, (1956), 22, 1254-1256

8 BOUGNOT J.- MARUCCHI J.- NIFONTOFF N.
C.R.A.S., (1958), t. 246, 2484-2487

9 BOUGNOT J.- NIFONTOFF N.
C.R.A.S., (1959), t. 248, 1683-1686

10 BOUGNOT J.
C.R.A.S., (1960), t. 250, 2541-2543

11 BOUGNOT J.- UNY C.
C.R.A.S., (1962), t. 254, 662-664

12 BOUILLON F.
Bull. Soc. Chim. Belg., (1950), 59, 660-671

13 BOUILLON F.
Bull. Soc. Chim. Belg., (1951), 60, 337-356

14 BOWDEN F.P.- RIDIER K.E.W.
Proc. Roy. Soc., (1936), A/154, 640

15 BRATTAIN W.H.
Rev. Mod. Phys., (1951), 23, 203

16 DIXIT K.R.- AGASHE V.V.
Ind. J. Phys., (1957), 31, 466

17 ELMORE W.C.
J. Appl. Phys., (1940), 11, 797-799

18 ENGELHARD E.
Ann. Physik, (1930), 7, 183

19 EVANS U.R.- STOCKDALE J.
J. Chem. Soc., (1929), p. 2561

20 FELDMAN W.
Phys. Rev., (1943), 64, 113

21 FRIEDEL G.
Leçons de cristallographie proposées à la Faculté de Strasbourg (1926)

22 GARLICK G.F.J.
Photoconductivity - Handbuch der physik (1956), XIX, 377-380

23 GORNY N.B.
Soviet Phys., JETP, (1956), 2, 687

24 GOSWAMI A.- TREHAN Y.N.
Trans. Faraday Soc., (1956), 52, 358-362

25 GRØNLUND F.
J. Chimie Phys., (1956), Juillet-Août, 661

26 GRØNLUND F.- BENARD J.
C.R.A.S., (1955), t. 240, 624

27 GREENWOOD N.N.- ANDERSON J.S.
Nature (G.B.), (1949), 164, 346

28 GULBRANSEN E.A.
Ind. Eng. Chem. (Anal), (1946), 18, 392

29 HARRIS W.W.- BALL F.L.- GWATHMEY A.T.
Acta Metallurgica, (1957), 5, 574

30 HAUFFE K.
Reactionen in und an festen stoffen - Springer Verlag- Berlin - (1955)
p. 152-155

31 HAUFFE K.
J. Chem. Phys., (1956), 53, 855

32 HENISCH H.K.
Rectifying semiconductors contacts - Clarendon Press-Oxford (1957) p. 111

33 JACQUET P.A.
Bull. Soc. Chim. Fr., (1936), 5ème série, 3, 705

34 JACQUET P.A.
C.R.A.S., (1947), t. 224

35 KERN R.
Thèses présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg (1953)

36 LACOMBE P.
Report of conference on the strength of solids (London Physical Society), (1948)

37 LANDSBERG P.T.
Proc. Roy. Soc., (1951), A/206, 463

38 LAWLESS K.R. - GWATHMEY A.T.
Acta Metallurgica, (1956), 4 n° 2, 153-163

39 MILEY H.A.
J. Am. Chem. Soc., (1937), 59, 2626

40 MENZEL E.-
Ann. Physik, (1949), 5, 163

41 MENZEL E.- STOSSEL W.- KOPP C.
Z. Naturfors., (1957), 12 a n° 5, 404-409

42 MOORE W.J.
J. Chem. Phys., (1956), 53, 58

43 MOTT N.F.
Proc. Roy. Soc., (1939), A/171, 27

44 NELSON H.R.
Phys. Rev., (1940), 57, 559

45 READ W.T.
Les dislocations dans les cristaux (1957)

46 ROSE F.- SPENKE E.
Z. Physik, (1949), 126, 632

47 SCHOCKLEY W.- READ W.T.
Phys. Rev., (1949), 75, 692

48 SCHOTTKY W.
Z. Physik, (1942), 118, 539

49 SCHOTTKY W.- WAGNER C.
Z. Physik.Chem., (1930), B/11, 163

50 SCHOTTKY W.- WAIBEL F.
Z. Physik, (1933), 34, 858

51 SUCHET J.P.
Chimie Physique des semiconducteurs, (1962), p.33

52 TORREY H.C.- WHITMER C.A.
Crystal Rectifiers - Mc Graw Hill Book Co - New York (1948) p.86

53 TORREY H.C.- WHITMER C.A.
Crystal Rectifiers - Mc Graw Hill Book Co - New York (1948)p. 85-87

54 TREHAN Y.N.- GOSWAMI A.
Trans. Faraday Soc., (1958), 54, 1703-1708

55 TRILLAT J.J.
C.R.A.S., (1947), t. 224, Avril

56 VOGT V.W.
Ann. Physik, (1930), 7, 183

57 WAGNER C.
Z. Physik. Chem., (1933), B/21, 25

58 WILLIAMS A.L. - THOMPSON L.E.
J. Instr. Elect. Engs., (1941), 88, 353

59 ZUEV K.P.-
Soviet Phys., JETP, (1959), 1, 703-709

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE - Préparation des contacts monocristallins $Cu-Cu_2O$

I - Traitement des échantillons de cuivre avant l'oxydation ... 3

II - Etude des figures de corrosion créées par attaque chimique du cuivre 6

III - Le dispositif expérimental d'oxydation 12

IV - Etude de la formation de germes de Cu_2O sur le cuivre . 17

V - Fabrication de couches monocristallines de Cu_2O 20

DEUXIEME PARTIE - Etude des contacts monocristallins $Cu-Cu_2O$

VI - Etude expérimentale 27

VII - Interprétation des résultats 39

VIII - Mécanisme d'oxydation et de formation du contact $Cu-Cu_2O$. 51

CONCLUSION 59

BIBLIOGRAPHIE 61

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

ACTION DES RAYONNEMENTS SUR LES SOLIDES : APPLICATION AUX SEMI-CONDUCTEURS

Vu :
Les Membres du Jury

A. SARAZIN
G. MESNARD
P. MICHEL

Vu et Approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer

Lyon, le 11 Octobre 1963

Le Recteur
Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS